ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

R. FRESENIUS

121. BAND

SIEBENTES UND ACHTES HEFT

MIT 2 ABBILDUNGEN IM TEXT

Mikrochemisches Institut
Techn. Hochschule
München
Inv. Nr. Z II.

MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN
1941

Z. anal. Chem.

Band 121

Inhaltsverzeichnis

Heft 7 u. 8

Originalabhandlungen

Seite

Lederle, P., Bestimmung der Phosphorsäure durch Wägung von Magnesiumammoniumphosphat 241

Zeutzius, J., Beitrag zur Bestimmung von Sulfid-Schwefel in Schlacken, Abbränden und Röstblenden (mit 1 Abbildung) 254

Schulek, E. und **Rózsa, P.,** Neues Verfahren zur Bestimmung des p-Benzochinons und zur Prüfung des Chinhydrons 258

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

1. Elementaranalyse.

Mikro-Elementaranalyse (E. Degering und T. Ball. J. Kuck und M. Griffel) 264

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Vitamine (E. M. Hume. C. A. Baumann, J. Semb, C. E. Holmes und J. G. Halpin. J. A. Wiegand. K. Ritsert. H. Brockmann und Y. H. Chen) 265

Wasser (G. Gad. W. D. Hayes. W. T. Tschuiko. S. W. Brujewitsch und E. S. Bruck. H. Caron und D. Raquet. Th. v. Brand) 267

Honig (G. Mathieu. F. C. Oppen und H. A. Schuette. Th. v. Fellenberg) 268

Fleisch, Fisch und Fleischbrüherzeugnisse (C. A. Winkler. R. Hintersatz. S. W. Moissejew und A. M. Michailowa. F. Hillig und E. P. Clark. J. Peltzer. J. König und J. Großfeld. H. Beier) 269

Bestimmung von Kupfer und sonstigen Metallen (T. Macara und S. G. Clifford. W. S. Fedorowa. G. W. Stepanow. N. D. Podobed und F. A. Tschigirinskaja) 271

Prüfung auf Geliermittel (E. Letzig. A. Asija) 272

Nachweis von Amaranth in Getränken (I. S. Roismann und S. G. Pochess) 273

Bestimmung von Solanin in Kartoffeln (W. Lepper) 273

Zuckergehalt von Schokoladen (G. Scotti) 274

Kaffee und Tee (G. Scotti) 274

Schnellbestimmung der Endvergärung (K. Silbereisen) 274

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Farben und Lacke (A. Ruff und A. Krynicki. R. C. Parker, A. Inst und F. J. Siddle. N. N. Murty und H. K. Sen. N. M. Murty, H. Weinberger und H. Gardner. E. W. Plowman. K. Würth. G. Schröder. C. E. Foss. J. A. V. Fairbrother und R. G. W. Croney. E. A. Becker. L. I. Belenki, I. I. Ssokolow und M. Je. Kasanskaja. N. Bunzelman, A. Iljina, W. Schwedowa und G. Agibalowa. M. Déribéré. F. Vlès und E. Vellinger. J. Kasarnowsky. K. Allison. J. Mc Gray und A. Nicollet) 274

Fortsetzung III. Umschlagseite

Bestimmung der Phosphorsäure durch Wägung von Magnesiumammoniumphosphat.

Von

P. Lederle[1]).

Mitteilung der Staatl. Landw. Versuchsanstalt Augustenberg in Baden. (Direktor: Dr. R. Herrmann.)

[Eingegangen am 21. Dezember 1940.]

Das Trocknen und Glühen des nach dem bekannten Verfahren zur Bestimmung der Phosphorsäure erhaltenen Niederschlages von Magnesiumammoniumphosphat zwecks Überführung dieser Verbindung in Magnesiumpyrophosphat erfordert einen erheblichen Aufwand an Zeit, Heizgas oder elektrischem Heizstrom; dazu kommt der durch das Glühen der phosphorhaltigen Niederschläge auf Reduktionsvorgänge zurückzuführende unvermeidliche Verschleiß der für diese Bestimmungen nicht durch andere Tiegel zu ersetzenden Platintiegel. Angeregt durch eine Reihe von Arbeiten von J. Dick[2]) über Schnellbestimmungen verschiedener Elemente durch direktes Wägen der erhaltenen Niederschläge haben wir die Frage geprüft, ob es möglich ist, die Magnesiumammoniumphosphatniederschläge nach entsprechender Vorbehandlung ohne vorausgehende Überführung in die Pyroform zur Wägung zu bringen.

Wie die Durchsicht der Literatur ergibt, ist diese Frage schon öfters Gegenstand von Versuchen gewesen. L. W. Winkler[3]) hat den fraglichen Niederschlag zunächst durch einen kräftigen Luftstrom, sodann über Calciumchlorid im Exsiccator getrocknet. Später hat der Genannte[4]) den Phosphatniederschlag nur noch in einem Luftstrom getrocknet, dessen Feuchtigkeitsgehalt durch Überleiten über gekörntes Calciumchlorid und durch einen mit gesättigter Calciumchloridlösung beschickten

Diesem Heft liegt das Namen- und Sach-Verzeichnis für den Band 120 bei.

Blasenzähler auf einen konstanten Wert gebracht wird; statt dessen kann der Niederschlag nach Winklers Angaben auch durch Auswaschen mit Alkohol und Äther mit nachfolgendem Trocknen bei 110° als $MgNH_4PO_4 . 6 H_2O$ gewogen werden. In ähnlicher Weise verfährt J. P. Mehlig[1]). J. Dick[2]) gibt in den schon eingangs erwähnten Arbeiten eine Reihe von Untersuchungsverfahren für verschiedene Elemente (Mg, As, Zn, Mn, Co, Cd u. a.) an, ohne jedoch auch die Phosphorsäure in den Kreis seiner Untersuchungen einzubeziehen. A. A. Wassiljew und A. K. Sinkowskaja[3]) haben die von J. Dick empfohlenen Verfahren nachgeprüft und die günstigen Ergebnisse bestätigt. Die Ursachen dafür, daß die Vorschläge von J. Dick und besonders von L. W. Winkler bis heute nicht mehr Beachtung gefunden haben, sind vielleicht darin zu suchen, daß die von den beiden Genannten angegebenen Arbeitsverfahren sich wohl für Einzeluntersuchungen, nicht jedoch für die reihenweise Untersuchung zahlreicher Proben eignen. Es soll nun im folgenden versucht werden, hierfür einen geeigneten Weg zu finden.

I. Vorversuche mit reinen Phosphatlösungen.

Versetzt man eine Orthophosphatlösung in Gegenwart von Ammoniumchlorid und Ammoniak mit überschüssiger Magnesiumsalzlösung, so fällt bekanntlich alle Phosphorsäure als Magnesiumammoniumphosphat ($MgNH_4PO_4 . 6 H_2O$) aus. Durch Glühen bei etwa 900° C wird diese Verbindung in Magnesiumpyrophosphat übergeführt:

$$2 (MgNH_4PO_4 . 6 H_2O) \longrightarrow Mg_2P_2O_7 + 2 NH_3 + 13 H_2O.$$

Das Magnesiumammoniumphosphat stellt eine wohlcharakterisierte Verbindung mit 6 Molekülen Wasser dar, die, wie wir uns überzeugen konnten, bereits bei Temperaturen, die unterhalb 100° C liegen, wenigstens teilweise entweichen. Es stand daher von vornherein fest, daß durch Trocknen bei erhöhter Temperatur, wie L. W. Winkler[4]) vorschlägt, der Niederschlag nicht in eine geeignete Form übergeführt werden kann. Wurden die Niederschläge jedoch nach dem üblichen Auswaschen mit verdünntem Ammoniak mit 96%igem Alkohol, darauf mit Äther ausgewaschen und dann kurze Zeit im Vakuumexsiccator getrocknet, so wurden Niederschläge von gleichbleibendem Gewicht erhalten. Auf noch einfachere Weise gelangten wir zu demselben Ergebnis, indem wir an Stelle der getrennten Behandlung des Magnesiumammoniumphosphats mit Alkohol und Äther dieses 3—4mal mit kleinen Mengen von wasserfreiem Aceton behandelten. Auch wiederholtes Auswaschen der Niederschläge mit Aceton hatte keine weitere Gewichtsabnahme, also keinen weitergehenden Wasserentzug zur Folge.

---

[1]) Journ. chem. Educat. **12**, 288 (1935); vgl. diese Ztschrft. **109**, 436 (1937). — [2]) a. a. O. — [3]) Diese Ztschrft. **89**, 262 (1932). — [4]) a. a. O.

Der auf diese Weise aus reinem Kaliumdiphosphat (Sörensen) erhaltene Niederschlag soll sich theoretisch wie folgt zusammensetzen: MgO 16,43%, P_2O_5 28,94%, NH_3 6,94%, H_2O 47,68%. Die von uns ausgeführte Analyse ergab dagegen folgende Werte: MgO 17,12%, P_2O_5 27,59%, NH_3 5,79%, H_2O 49,50%. Da die zur Wägung kommende Verbindung demnach nicht die theoretische Zusammensetzung von $MgNH_4PO_4 . 6 H_2O$ besitzt, muß die Berechnung des P_2O_5-Gehaltes rein empirisch aus dem P_2O_5-Gehalt des durch Glühen des Niederschlages erhaltenen Magnesiumpyrophosphats vorgenommen werden. Würde man die Phosphorsäure aus der Formel $MgNH_4PO_4 . 6 H_2O$ mit dem theoretischen P_2O_5-Gehalt von 28,94% berechnen, so würde sich für die Umrechnung des Niederschlages auf P_2O_5 der Faktor 0,2894 ergeben. Die damit errechneten Werte sind, wie wir feststellen konnten, viel zu hoch. Legt man dagegen den tatsächlich ermittelten P_2O_5-Gehalt des in Magnesiumpyrophosphat übergeführten Niederschlages von 27,59% der Berechnung des Phosphorsäure-Faktors zugrunde, so gelangt man zu dem Wert 0,2759. Unter Verwendung dieses Faktors wurden in reinem Kaliumdiphosphat beispielsweise aus 676,2 *mg* $MgNH_4PO_4 . 6 H_2O$ 186,6 *mg* P_2O_5 erhalten, während der P_2O_5-Gehalt des in Pyrophosphat übergeführten Niederschlages (294,7 *mg* $Mg_2P_2O_7$) 188,0 *mg* P_2O_5 betrug. In derselben Lösung wurden nach dem Molybdänverfahren von N. v. Lorenz 186,6 *mg* P_2O_5 ermittelt. Würde man der Berechnung den theoretischen Faktor 0,2894 zugrunde legen, so ergäbe sich der viel zu hohe Wert von 195,7 *mg* P_2O_5.

II. Versuche mit Thomasphosphatauszügen.

Aus einer Anzahl von Thomasphosphatauszügen wurde nunmehr in üblicher Weise nach dem Eisencitratverfahren die Phosphorsäure ausgefällt; die Niederschläge wurden in Glasfiltertiegeln gesammelt, mit 2,5%igem Ammoniak ausgewaschen, zuletzt mit Aceton behandelt und im Vakuumexsiccator getrocknet. Die Mischprobe dieser Niederschläge zeigte folgende Zusammensetzung: MgO 15,65%, CaO 1,60%(!), P_2O_5 27,94%, NH_3 5,67%, SiO_2 0%, H_2O 50,53%. Auf den Gehalt an CaO sei besonders hingewiesen.

Aus beispielsweise 497,8 *mg* Magnesiumammoniumphosphat wurden 139,1 *mg* P_2O_5 erhalten, wenn der aus dem P_2O_5-Gehalt der Thomasphosphatmischprobe abgeleitete Umrechnungsfaktor 0,2794 benutzt wurde; führte man diesen Niederschlag durch Glühen in Magnesiumpyrophosphat über, so wurden 218,0 *mg* $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 139,1 *mg* P_2O_5 ermittelt. Nach dem Molybdänverfahren wurden 136,3 *mg* P_2O_5 gefunden. Unter Zugrundelegung des theoretischen Faktors 0,2894 ergaben sich 144,1 *mg* P_2O_5. Der aus dem Magnesiumpyrophosphat errechnete Umrechnungsfaktor wäre demnach für die Thomasphosphatniederschläge 0,2794.

Für die praktische Untersuchung von Thomasphosphaten ist es daher richtiger, der Umrechnung der mit Aceton entwässerten Niederschläge auf Phosphorsäure nicht den aus reinem Kaliumdiphosphat ermittelten Faktor zugrunde zu legen, sondern den Mittelwert, der sich aus dem Verhältnis einer großen Anzahl von aus Thomasphosphatauszügen gewonnenen Magnesiumammoniumphosphatniederschlägen zu den aus diesen durch Glühen erhaltenen Niederschlägen von Magnesiumpyrophosphat ergibt. In zahlreichen citronensauren Thomasphosphatausschüttelungen wurde daher die Phosphorsäure in üblicher Weise nach dem Eisencitratverfahren gefällt; die Niederschläge wurden nach dem Auswaschen mit Ammoniak mittels Acetons von Wasser befreit, im Vakuumexsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. Die Magnesiumammoniumphosphatniederschläge wurden sodann durch 5 Min. währendes Glühen im elektrischen Ofen bei etwa 900° C in Magnesiumpyrophosphat übergeführt und gewogen. Der Prozentgehalt des $Mg_2P_2O_7$-Niederschlages an P_2O_5, durch das Gewicht des $MgNH_4PO_4 . 6\,H_2O$-Niederschlages dividiert, ergibt den Faktor, mit dem man das Gewicht des Hexahydratniederschlages zu multiplizieren hat, um den Prozentgehalt des untersuchten Thomasphosphates zu erhalten. Im Mittel von 100 Bestimmungen wurde der Wert 55,76 ermittelt. In der folgenden Übersicht I werden nicht alle Einzelwerte, sondern nur die Mindest- und Höchstwerte aufgeführt, aus denen sich der berechnete Mittelwert ergeben hat.

Übersicht I.

Unterlagen zur Berechnung des empirischen Faktors.

a	b	c	d	e	f
Werte	Gewogen $MgNH_4PO_4 . 6H_2O$ g	$MgNH_4PO_4 . 6H_2O$, durch Glühen in $Mg_2P_2O_7$ übergeführt g	Aus $Mg_2P_2O_7$ berechnet P_2O_5 %	$\frac{d}{b}$ = empirischer Umrechnungsfaktor zur Berechnung von % P_2O_5	Abweichung vom Mittelwert des Faktors
Niedrigster Faktorwert . . .	0,2765	0,1190	15,22	55,05	−0,71
Höchster Faktorwert . . .	0,2705	0,1175	15,03	56,56	+0,80
Mittelwert, berechnet aus 100 Bestimmungen	—	—	—	**55,76**	—

Die mittlere Abweichung (Streuung) $m = \pm\sqrt{\frac{\Sigma d^2}{n-1}}$ beträgt $\pm$ 0,30. Das Mittel der Summe der 48 positiven Differenzen beträgt 0,25, das der Summe der 50 negativen Differenzen ebenfalls 0,25.

Über die Ausführung des von uns in Vorschlag gebrachten Verfahrens ist folgendes zu sagen: An Stelle der Platintiegel können die sogenannten Berliner Porzellantiegel A 2 oder A 3 oder gewöhnliche, mit Asbest beschickte Goochtiegel Verwendung finden; ebenso können Glasfiltertiegel 1 G 3 (Schott & Gen., Jena) benutzt werden. Die Behandlung des wie üblich mit verdünntem Ammoniak ausgewaschenen Niederschlages mit Aceton erfolgt in der Weise, daß man den Tiegel auf eine zum getrennten Auffangen des Acetons bestimmte Saugflasche setzt; dadurch wird die Wiedergewinnung des Acetons sehr erleichtert. Man spritzt aus einer kleinen Spritzflasche 3mal kleine Mengen Aceton längs der inneren Tiegelwandungen auf den Niederschlag, wobei besonders darauf zu achten ist, daß vor dem Aufbringen neuen Acetons stets völlig trocken gesaugt wird. Sodann stellt man den Tiegel in einen Vakuumexsiccator und beläßt ihn hier während etwa 10 Min. bei einem Minderdruck von etwa 100 *mm*. Als Exsiccator dient uns ein von der Firma C. Gerhard in Bonn angefertigter Apparat, der aus sechs kleinen, auf einer gemeinsamen Unterlage mittels Schliffs ruhenden Glasglocken besteht, die durch geeignete Zweiweghähne, jede getrennt, als Vakuumgefäße luftleer gesaugt werden können. Jede Glasglocke faßt hierbei einen Tiegel. Zur Kontrolle des erzielten Minderdrucks ist ein Quecksilbermanometer eingeschaltet. Da der Minderdruck in diesen kleinen Gefäßen in wenigen Augenblicken erreicht ist, kann man nach Beschicken der letzten Glocke den zuerst eingesetzten Tiegel bereits zur Wägung bringen.

Durch die Acetonbehandlung tritt keine Veränderung der Niederschläge ein; im Filtrat der Acetonauswaschung konnte nach Entfernung des Acetons keine Phosphorsäure oder kein Magnesium nachgewiesen werden. Die Niederschläge ergaben nach Überführung in Magnesiumpyrophosphat dieselben Werte wie die nicht mit Aceton ausgewaschenen Niederschläge.

Vor dem Wägen der Niederschläge muß man durch den Geruch feststellen, ob die letzten Spuren von Aceton verjagt sind; bei richtigem Arbeiten ist dies nach 10 Min. langem Aufenthalt im Vakuumexsiccator stets der Fall. Die Gewichte der Niederschläge bleiben auch bei wiederholtem Auswaschen mit Aceton und mehrmaligem Trocknen im Vakuum konstant. Versuche mit längerem Durchsaugen von trockener Luft durch den Tiegel nach dem Vorschlage Winklers[1]) befriedigten nicht.

[1]) a. a. O.

Es war in vielen Fällen notwendig, die Tiegel sehr lange dem Luftstrom auszusetzen, bis Gewichtsbeständigkeit erreicht wurde. Da, wie wir festgestellt haben, die Niederschläge von Magnesiumammoniumphosphat nicht hygroskopisch sind, können die Tiegel nach dem Trocknen bis zur Wägung ebenso behandelt werden wie bei der Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat.

Für Reihenuntersuchungen ist es wünschenswert, daß in die bereits benutzten Tiegel weitere Niederschläge filtriert werden können, ohne daß jedesmal die alten Niederschläge zuvor entfernt werden müssen. Gerade diese Eigenschaft des nach dem bisherigen Verfahren erhaltenen Pyrophosphatniederschlages macht dieses Verfahren für Massenuntersuchungen besonders geeignet. Wir verfuhren daher in der gleichen Weise und filtrierten eine größere Anzahl von Niederschlägen in ein und denselben Tiegel, wobei natürlich die einzelnen Niederschläge nach dem Auswaschen mit Aceton und Trocknen jeweils gewogen wurden. Irgendwelche Unterschiede in den Ergebnissen gegenüber den Werten, die durch Filtrieren unter Benutzung stets leerer Tiegel gewonnen wurden, waren nicht festzustellen. Es empfiehlt sich jedoch, nach 3—4maligem Filtrieren die Niederschläge, die ein trockenes, feines Pulver darstellen, durch einfaches Herausnehmen größtenteils zu entfernen; die Tiegel können dann zur Feststellung des „Leergewichtes“ sofort ohne weitere Behandlung wieder gewogen werden. Im übrigen ist bei dem von uns angeregten Verfahren die Wiederbenutzung bereits gebrauchter Tiegel ohne vorausgehendes Entfernen der Niederschläge nicht von der Bedeutung wie bei der Benutzung von Platintiegeln bei dem Pyrophosphatverfahren. Während bei diesem meist nur eine beschränkte Anzahl Platintiegel zur Verfügung steht, kann man bei dem neuen Verfahren, wie schon erwähnt, Porzellantiegel verwenden, die in beliebiger Zahl bereitgehalten werden können, so daß dem Tagesbedarf durch 1—2maliges Filtrieren durch ein und denselben Tiegel ohne weiteres entsprochen werden kann. Dadurch wird vermieden, daß eine über das zulässige Maß hinausgehende Menge Niederschlag bei jedem Filtrieren stets aufs neue mit Aceton von anhaftendem Wasser befreit werden muß, wozu naturgemäß um so mehr Aceton erforderlich ist, je größer die Niederschlagsmenge ist. Will man die Tiegel gelegentlich völlig vom Niederschlag befreien, so läßt man einige Male verdünnte Salzsäure durch die Tiegel fließen, wäscht mit Wasser und zuletzt mit Aceton gründlich aus, trocknet 10 Min. lang im Vakuumexsiccator und wägt. Die nach solchem Auswaschen in der Filterschicht verbleibenden letzten Spuren Wasser werden damit ebenso mitgewogen, wie später nach erfolgtem Auswaschen der filtrierten Niederschläge mit Aceton. Aus diesem Grunde wäre es nicht richtig, die gereinigten Tiegel zur Entfernung dieses Wasserrestes etwa künstlich zu trocknen oder gar auszuglühen.

Das zum Auswaschen dienende Aceton muß unbedingt wasserfrei sein. Man überzeugt sich hiervon durch Schütteln einer Probe mit wenig wasserfreiem Kupfersulfat; dieses darf sich dabei nicht im geringsten bläuen. Im übrigen muß das Aceton den Prüfungsvorschriften, wie sie E. Merck[1]), Darmstadt, bekannt gibt, entsprechen. Das Aceton muß erforderlichenfalls durch Entwässern mit wasserfreiem Kupfersulfat und nachfolgendes Destillieren gereinigt werden.

Die Wiedergewinnung des gebrauchten Acetons bereitet bei Benutzen einer zweiten Saugflasche, in der die acetonhaltigen Filtrate getrennt aufgefangen werden, keine Schwierigkeiten. Sie erfolgt in derselben Weise, wie sie zur Wiedergewinnung des Acetons bei der Molybdänmethode von N. v. Lorenz angewendet wird.

Auf Grund der bei unseren zahlreichen Versuchen und Untersuchungen gemachten Erfahrungen empfehlen wir folgende Arbeitsweise:

III. Arbeitsvorschrift.

Die wie üblich bei der Bestimmung der Gesamtphosphorsäure, der citronensäurelöslichen sowie der citratlöslichen Phosphorsäure erhaltenen Niederschläge von Magnesiumammoniumphosphat werden in bekannter Weise, am besten in Berliner Porzellantiegeln A 2 oder A 3, gesammelt und mit 2,5%igem Ammoniak ausgewaschen. Nach dem Aufsetzen des Tiegels auf eine andere Saugflasche wäscht man den Niederschlag unter Benutzung einer Spritzflasche 3mal mit wasserfreiem Aceton aus, wobei man besonders auch die Tiegelwandung abspritzt. Sodann stellt man den Tiegel in einen Vakuumexsiccator und beläßt ihn während 10 Min. in einem Minderdruck von etwa 100 *mm* Quecksilbersäule. Nach Entnahme des Tiegels aus dem Exsiccator kann sofort oder später gewogen werden. Der Berechnung des Gehaltes an Phosphorsäure ist der empirische Faktor 0,2788 zugrunde zu legen. Bei Anwendung von 0,5 *g* Substanz beispielsweise ist das Gewicht des Niederschlages mit 55,76 zu multiplizieren, um direkt den Prozentgehalt zu ermitteln.

In der Übersicht II (S. 248) werden die Abweichungen der aus Magnesiumammoniumphosphat unter Benutzung des empirischen Faktors 55,76 errechneten Phosphorsäurewerte von den aus Magnesiumpyrophosphat berechneten Werten aufgeführt.

Die Einzelwerte sind in der Übersicht III (S. 249—253) wiedergegeben. Das Mittel der Summe der 57 positiven Differenzen beträgt 0,12, das der Summe der 80 negativen Differenzen 0,13% P_2O_5.

IV. Vorzüge des Verfahrens.

Das Verfahren besitzt außer der eingangs erwähnten erheblichen Ersparnis an Arbeit, Zeit und Heizgas oder elektrischem Heizstrom

[1]) Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit, 5. Aufl., S. 1 u. 2. Darmstadt 1939.

Übersicht II.

Abweichungen der aus $MgNH_4PO_4.6H_2O$ unter Benutzung des empirischen Faktors 55,76 errechneten Phosphorsäure-Werte von den aus $Mg_2P_2O_7$ berechneten Werten.

Thomas-phosphate P_2O_5 %	Anzahl	Abweichung ± 0 %	Abweichung 0 bis +0,05 %	Abweichung 0 bis −0,05 %	Abweichung +0,06 bis +0,10 %	Abweichung −0,06 bis −0,10 %	Abweichung +0,11 bis +0,15 %	Abweichung −0,11 bis −0,15 %	Abweichung +0,16 bis +0,20 %	Abweichung −0,16 bis −0,20 %	Abweichung +0,21 bis +0,25 %	Abweichung −0,21 bis −0,25 %	Abweichung +0,26 bis +0,30 %	Abweichung −0,26 bis −0,30 %	Abweichung +0,31 bis +0,40 %	Abweichung −0,31 bis −0,40 %	Abweichung +0,41 %	Abweichung −0,41 %
13,00—13,99	4	—	2	—	—	1	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
14,00—14,99	24	1	5	3	1	3	3	3	—	2	1	1	—	1	—	—	—	—
15,00—15,99	74	3	6	5	7	10	7	11	3	2	—	7	4	3	1	3	—	2
16,00—16,99	28	3	3	6	4	3	1	1	2	2	—	1	1	—	—	—	1	—
17,00—17,99	12	1	2	3	—	2	—	1	—	1	—	1	—	—	—	—	1	—
18,00—18,99	3	—	—	1	—	1	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—
13,00—18,99	145	8	18	18	12	20	11	16	6	7	2	10	5	4	1	3	2	2

Übersicht III. Zusammenstellung der Ergebnisse von Thomasphosphatuntersuchungen.

a	b	c	d	e	f	g	h	
Thomasphosphat Nr.	Gewogen $Mg_2P_2O_7$ (I) *mg*	Aus $Mg_2P_2O_7$ berechnet P_2O_5 (I) %	Gewogen $MgNH_4PO_4 . 6\,H_2O$ (II) *mg*	$MgNH_4PO_4 . 6\,H_2O$ mal empir. Faktor (55,76) $= P_2O_5$ (II) %	$MgNH_4PO_4 . 6\,H_2O$ in $Mg_2P_2O_7$ übergeführt: gewogen $Mg_2P_2O_7$ (II) *mg*	Aus $Mg_2P_2O_7$ berechnet P_2O_5 (II) %	e > c	e < c
1	114,0	14,58	258,0	14,39	114,5	14,65	—	0,19
2	133,0	17,01	303,5	16,93	132,5	16,95	—	0,08
3	132,0	16,89	302,5	16,87	131,5	16,83	—	0,02
4	130,0	16,63	298,5	16,65	130,0	16,63	0,02	—
5	112,0	14,33	261,0	14,56	114,0	14,58	0,23	—
6	110,0	14,07	254,5	14,19	110,0	14,07	0,12	—
7	124,5	15,93	283,0	15,79	123,5	15,80	—	0,14
8	109,5	14,01	251,5	14,03	109,0	13,94	0,02	—
9	113,5	14,52	261,0	14,55	114,0	14,58	0,03	—
10	125,5	16,06	287,5	16,03	125,5	16,06	—	0,03
11	131,0	16,76	300,0	16,73	131,0	16,76	—	0,03
12	132,5	16,95	302,0	16,84	132,0	16,89	—	0,11
13	138,0	17,65	312,0	17,40	136,5	17,46	—	0,25
14	137,5	17,59	315,0	17,56	137,5	17,59	—	0,03
15	138,0	17,65	317,0	17,68	137,5	17,59	0,03	—
16	120,0	15,35	274,0	15,28	120,0	15,35	—	0,07
17	107,0	13,69	246,0	13,72	107,0	13,69	0,03	—
18	133,5	17,08	304,0	16,95	132,5	17,02	—	0,13
19	131,5	16,63	301,5	16,81	131,0	16,76	0,18	—
20	139,0	17,78	318,5	17,76	140,0	17,91	—	0,02
21	114,0	14,58	260,5	14,53	114,0	14,58	—	0,05
22	142,0	18,17	324,0	18,07	141,0	18,04	—	0,10
23	142,0	18,17	325,5	18,15	141,5	18,10	—	0,02

a	b	c	d	e	f	g	h	
Thomasphosphat Nr.	Gewogen $Mg_2P_2O_7$ (I) *mg*	Aus $Mg_2P_2O_7$ berechnet P_2O_5 (I) %	Gewogen $MgNH_4PO_4 . 6\,H_2O$ (II) *mg*	$MgNH_4PO_4 . 6\,H_2O$ mal empir. Faktor (55,76) $= P_2O_5$ (II) %	$MgNH_4PO_4 . 6\,H_2O$ in $Mg_2P_2O_7$ übergeführt: gewogen $Mg_2P_2O_7$ (II) *mg*	Aus $Mg_2P_2O_7$ berechnet P_2O_5 (II) %	e > c	e < c
24	118,5	15,16	272,0	15,17	119,0	15,22	0,01	—
25	116,0	14,84	266,5	14,86	116,0	14,84	0,02	—
26	104,0	13,30	241,5	13,47	103,5	13,24	0,17	—
27	122,0	15,61	280,0	15,61	122,5	15,67	0	—
28	129,5	16,57	298,5	16,64	129,0	16,50	0,07	—
29	126,0	16,12	290,5	16,20	127,0	16,25	0,08	—
30	125,0	15,99	289,5	16,14	125,0	15,99	0,15	—
31	122,5	15,67	280,0	15,61	122,0	15,61	—	0,06
32	120,0	15,35	277,5	15,47	119,5	15,29	0,12	—
33	121,5	15,55	281,0	15,67	122,0	15,61	0,12	—
34	120,0	15,35	278,0	15,50	121,5	15,55	0,15	—
35	123,0	15,74	285,5	15,92	122,0	15,61	0,18	—
36	126,0	16,12	289,0	16,12	127,0	16,25	0	0
37	123,0	15,74	285,0	15,89	121,5	15,55	0,15	—
38	118,5	15,16	270,5	15,08	118,0	15,10	—	0,08
39	125,5	16,06	288,0	16,06	124,5	15,93	0	0
40	132,5	16,95	305,5	17,04	133,0	17,01	0,09	—
41	125,0	15,99	286,5	15,98	125,5	16,06	—	0,01
42	115,0	14,71	262,0	14,61	114,0	14,58	—	0,10
43	115,0	14,71	261,0	14,55	114,5	14,65	—	0,16
44	115,0	14,71	264,5	14,75	115,5	14,78	0,04	—
45	115,0	14,71	264,0	14,72	115,0	14,71	0,01	—
46	117,0	14,97	266,5	14,86	116,5	14,91	—	0,11
47	116,5	14,91	267,0	14,89	117,0	14,97	—	0,02
48	122,0	15,61	280,5	15,64	122,5	15,67	0,03	—

49	116,0	14,84	265,0	14,78	115,5	14,78	—	0,06
50	117,5	15,03	266,0	14,83	117,5	15,03	—	0,20
51	116,5	14,91	266,5	14,86	116,0	14,84	—	0,05
52	116,0	14,84	262,0	14,61	117,0	14,97	—	0,23
53	122,5	15,67	275,5	15,36	121,5	15,55	—	0,31
54	124,5	15,93	283,0	15,78	125,5	16,06	—	0,15
55	124,5	15,93	281,5	15,70	123,5	15,80	—	0,23
56	125,5	16,06	284,0	15,84	126,0	16,12	—	0,22
57	127,5	16,31	292,0	16,28	127,5	16,31	—	0,03
58	122,5	15,67	280,5	15,64	123,0	15,74	—	0,03
59	123,0	15,74	280,0	15,61	122,5	15,67	—	0,13
60	122,0	15,61	276,0	15,39	122,5	15,67	—	0,22
61	119,5	15,29	274,0	15,28	118,0	15,10	—	0,01
62	121,0	15,48	279,5	15,58	122,0	15,61	0,10	—
63	120,0	15,35	276,5	15,42	121,0	15,48	0,07	—
64	120,0	15,35	274,0	15,28	120,5	15,42	—	0,07
65	122,0	15,61	273,0	15,22	120,0	15,35	—	0,39
66	122,0	15,61	276,0	15,39	121,5	15,55	—	0,22
67	125,0	15,99	280,5	15,64	124,0	15,86	—	0,35
68	123,0	15,74	275,0	15,33	121,0	15,48	—	0,41
69	123,5	15,80	278,5	15,53	123,0	15,74	—	0,27
70	118,5	15,16	267,5	14,92	117,5	15,03	—	0,24
71	136,0	17,40	311,0	17,34	136,0	17,40	—	0,06
72	128,0	16,37	295,0	16,45	127,5	16,31	0,08	—
73	142,5	18,23	331,0	18,46	144,5	18,48	0,23	—
74	107,5	13,76	245,0	13,66	106,5	13,63	—	0,10
75	131,5	16,83	302,5	16,87	131,5	16,83	0,04	—
76	122,0	15,61	276,0	15,39	120,0	15,35	—	0,22
77	118,0	15,10	273,0	15,22	118,5	15,16	0,12	—
78	133,5	17,08	303,5	16,92	131,5	16,83	—	0,16
79	115,5	14,78	262,5	14,64	114,0	14,58	—	0,14
80	136,5	17,46	320,5	17,87	140,5	17,98	0,41	—
81	108,5	13,88	249,5	13,91	109,5	14,01	0,03	—
82	128,0	16,37	290,0	16,17	127,5	16,31	—	0,20
83	112,5	14,39	258,0	14,39	112,5	14,39	0	0

a	b	c	d	e	f	g	h	
Thomasphosphat Nr.	Gewogen $Mg_2P_2O_7$ (I) *mg*	Aus $Mg_2P_2O_7$ berechnet P_2O_5 (I) %	Gewogen $MgNH_4PO_4 . 6\,H_2O$ (II) *mg*	$MgNH_4PO_4 . 6\,H_2O$ mal empir. Faktor (55,76) $= P_2O_5$ (II) %	$MgNH_4PO_4 . 6\,H_2O$ in $Mg_2P_2O_7$ übergeführt: gewogen $Mg_2P_2O_7$ (II) *mg*	Aus $Mg_2P_2O_7$ berechnet P_2O_5 (II) %	e > c	e < c
84	116,0	14,84	265,0	14,78	116,5	14,91	—	0,06
85	116,0	14,84	267,5	14,92	117,0	14,97	0,08	—
86	113,5	14,52	255,5	14,25	112,0	14,33	—	0,27
87	111,5	14,27	254,0	14,16	111,0	14,20	—	0,11
88	120,0	14,35	277,5	15,47	120,5	15,42	0,12	—
89	113,5	14,42	260,5	14,53	114,0	14,58	0,11	—
90	121,0	15,48	274,5	15,31	120,0	15,35	—	0,13
91	121,5	15,55	276,5	15,42	120,5	15,42	—	0,13
92	123,0	15,74	280,0	15,61	122,5	15,67	—	0,13
93	124,0	15,86	279,5	15,58	121,5	15,56	—	0,28
94	122,5	15,67	280,0	15,61	122,5	15,67	—	0,06
95	121,0	15,48	278,0	15,50	121,5	15,55	0,02	—
96	121,0	15,48	275,5	15,36	121,0	15,48	—	0,12
97	122,5	15,67	276,5	15,42	121,0	15,48	—	0,25
98	121,5	15,55	275,0	15,33	120,5	15,42	—	0,22
99	123,5	15,80	281,5	15,70	122,5	15,67	—	0,10
100	123,0	15,74	280,0	15,61	121,0	15,48	—	0,13
101	120,5	15,42	276,5	15,42	119,5	15,29	0	0
102	120,0	15,35	275,5	15,36	120,5	15,42	0,01	—
103	133,0	17,01	305,0	17,01	132,5	16,95	0	0
104	137,5	17,59	314,5	17,54	137,0	17,53	—	0,05
105	135,5	17,34	311,5	17,37	135,0	17,27	0,03	—
106	123,5	15,80	281,5	15,70	122,0	15,61	—	0,10
107	123,5	15,80	276,0	15,39	121,5	15,55	—	0,41
108	122,0	15,61	280,0	15,61	121,5	15,55	0	0
109	122,5	15,67	278,5	15,53	121,5	15,55	—	0,14
110	124,5	15,93	281,0	15,67	123,0	15,74	—	0,26

111	121,0	15,48	281,0	15,67	122,0	15,61	0,19	—
112	129,5	16,57	296,0	16,51	129,0	16,50	—	0,06
113	129,0	16,50	293,0	16,34	127,0	16,25	—	0,16
114	125,0	15,99	284,0	15,84	124,0	15,86	—	0,15
115	118,0	15,10	270,5	15,08	117,5	15,03	—	0,02
116	118,5	15,16	270,0	15,06	118,0	15,10	—	0,10
117	117,5	15,03	268,0	14,94	117,0	14,97	—	0,09
118	120,0	15,35	275,0	15,33	119,0	15,22	—	0,02
119	120,0	15,35	275,0	15,33	120,0	15,35	—	0,02
120	121,0	15,48	279,0	15,56	122,0	15,61	0,08	—
121	120,0	15,35	277,0	15,45	121,0	15,48	0,10	—
122	120,5	15,42	278,0	15,50	121,0	15,48	0,08	—
123	120,0	15,35	273,0	15,22	119,0	15,22	—	0,13
124	119,0	15,22	271,0	15,11	118,0	15,10	—	0,11
125	125,5	16,06	290,5	16,20	126,0	16,12	0,14	—
126	119,5	15,29	276,0	15,39	118,5	15,16	0,10	—
127	125,0	15,99	290,0	16,17	124,5	15,93	0,18	—
128	123,5	15,80	288,5	16,09	124,5	15,93	0,29	—
129	125,0	15,99	292,0	16,28	126,0	16,12	0,29	—
130	126,5	16,19	288,5	16,09	125,0	15,99	—	0,10
131	129,0	16,50	295,0	16,45	128,0	16,37	—	0,05
132	124,5	15,93	291,0	16,23	126,0	16,12	0,30	—
133	125,0	15,99	287,5	16,03	125,5	16,06	0,04	—
134	129,0	16,50	296,0	16,51	129,0	16,50	0,01	—
135	131,5	16,83	301,5	16,81	130,5	16,70	—	0,02
136	124,0	15,86	290,5	16,20	126,0	16,12	0,34	—
137	127,5	16,31	292,5	16,31	127,0	16,25	0	—
138	126,0	16,12	292,5	16,31	127,0	16,25	0,19	—
139	128,5	16,44	293,5	16,37	127,5	16,31	—	0,07
140	126,0	16,12	294,5	16,42	127,5	16,31	0,30	—
141	118,5	15,16	274,5	15,31	119,5	15,29	0,15	—
142	118,5	15,16	276,5	15,42	119,0	15,22	0,26	—
143	128,0	16,37	301,0	16,78	129,0	16,50	0,41	—
144	124,5	15,93	284,0	15,84	124,0	15,86	—	0,09
145	119,0	15,22	274,5	15,31	119,5	15,29	0,09	—

sowie Schonung oder gar Wegfall der Platinfiltertiegel noch den weiteren nicht zu unterschätzenden Vorteil, daß Niederschläge mit mehr als doppelt so hohem Molekulargewicht wie bei der Wägung des Magnesiumpyrophosphats der Berechnung des Phosphorsäuregehaltes zugrunde gelegt werden. Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß dadurch eine bedeutende Erhöhung der Genauigkeit der Bestimmungen erreicht wird.

Das angegebene Verfahren kann auch zur Bestimmung des Magnesiums benutzt werden.

Zusammenfassung.

Der aus Orthophosphatlösungen durch Fällen mit überschüssiger Magnesiumsalzlösung in Gegenwart von Ammoniumchlorid und Ammoniak erhaltene Niederschlag von Magnesiumammoniumphosphat stellt eine wohlcharakterisierte Verbindung dar, die nach dem Auswaschen mit Ammoniak und Aceton sowie Trocknen im Vakuumexsiccator direkt als solche gewogen werden kann. Zur Berechnung des Phosphorsäuregehaltes dient ein empirisch ermittelter Faktor.

Es wird ein Verfahren zur Bestimmung der Phosphorsäure in citronensauren Thomasphosphatauszügen beschrieben, bei dem die nach dem Eisencitratverfahren erhaltenen Niederschläge nicht wie bisher durch Glühen in Magnesiumpyrophosphat übergeführt werden, sondern nach Behandlung mit Aceton und kurzem Trocknen im Vakuumexsiccator direkt zur Wägung gelangen.

Die Vorzüge des Verfahrens sind: Erhebliche Ersparnis an Arbeit, Zeit, Heizgas oder elektrischem Strom, Schonung oder Wegfall der Platintiegel und Berechnung des Analysenergebnisses unter Zugrundelegung eines Molekulargewichtes, das mehr als doppelt so hoch ist wie das des Magnesiumpyrophosphats, wodurch eine Erhöhung der Genauigkeit erreicht wird. Das Verfahren kann auch zur Bestimmung des Magnesiums benutzt werden.

Beitrag zur Bestimmung von Sulfid-Schwefel in Schlacken, Abbränden und Röstblenden.

Von

Josef Zeutzius.

[Eingegangen am 28. Dezember 1940.]

Kürzlich wurde von mir über eine rasche und bequeme Arbeitsweise zur Bestimmung des Schwefels in Stahl und Eisen[1]) und über die dabei benutzte Apparatur berichtet.

[1]) Diese Ztschrft. **116**, 102 (1939).

Ergänzend sei hierzu mitgeteilt, daß bei siliciumreicheren Stahl- und Eisenproben ein Überschäumen der Reaktionsflüssigkeit vorkommen kann. Dies läßt sich durch kurzes Herausnehmen der Reagierröhre aus dem Heizapparat unter gleichzeitigem Belassen des Einleitungsrohres in der Absorptionsflüssigkeit leicht vermeiden. Danach kocht die Flüssigkeit ruhig weiter und ein Überschäumen ist nicht mehr zu befürchten. Mit gutem Erfolg kann man auch eine Reagierröhre, wie sie in Abb. 7 dargestellt ist, zur Behebung des Überschäumens verwenden. Weiterhin sei bemerkt, daß die Gummistopfen vor Benutzung zweckmäßig etwa ½ Stde. in Salzsäure ausgekocht werden müssen, um etwa vorhandenen Sulfidschwefel zu zerstören.

Im folgenden soll über einige andere Anwendungsmöglichkeiten des Verfahrens und der verbesserten Apparatur zu Sulfidschwefel-Bestimmungen in sulfidischen Proben, wie sie in der Hüttenindustrie anfallen, berichtet werden.

Die Arbeitsweise ist im allgemeinen dieselbe, wie sie unter Roheisen[1]) beschrieben worden ist. Um eine Zersetzung des gebildeten Schwefelwasserstoffs durch auftretendes EisenIII-chlorid zu vermeiden, wurde bei verschiedenen Proben das Lösen in Gegenwart eines Reduktionsmittels vorgenommen, um das EisenIII-chlorid zu EisenII-chlorid zu reduzieren, das auf den Schwefelwasserstoff nicht einwirkt. Als Reduktionsmittel eignet sich recht gut die salzsaure ZinnII-chlorid-Lösung[2]), wie sie bei der Eisenbestimmung nach Reinhardt angewendet wird.

Abb. 7. Reagierröhre. 1/10 nat. Größe.

Außerdem wurden die feingepulverten Proben mit Stahlspänen (Thomas) von bekanntem und genau vorher bestimmtem Schwefelgehalt vermischt, um das vollständige Austreiben des gebildeten Schwefelwasserstoffs zu gewährleisten. Bei höheren Schwefelgehalten empfiehlt es sich, eine stärkere Jodlösung als beschrieben[3]), und zwar eine solche, von der 1 *ccm* 0,1% Schwefel entspricht, zu verwenden. Es sei noch darauf hingewiesen, daß die neuerdings von der Firma C. Gerhardt in Bonn hergestellten Apparate so eingerichtet sind, daß die Temperaturangabe auf dem Kontaktthermometer mit der Temperatur in den Heizröhren annähernd übereinstimmt. Bei diesen Apparaten ist die Gebrauchstemperatur mit Hilfe des Drehmagneten an dem Kontaktthermometer auf 210°C einzustellen. Diese Temperatur wurde auch bei den nachstehenden Versuchen angewendet.

[1]) a. a. O. S. 103. — [2]) Herstellung: 40 *g* Bankazinn werden in 400 *ccm* Salzsäure (D 1,19) auf der Dampfplatte gelöst; hierauf wird mit 600 *ccm* destilliertem Wasser gemischt. Die so erhaltene Lösung wird gegebenenfalls durch Glaswolle filtriert und unter Kohlendioxyd-Atmosphäre aufbewahrt. — [3]) a. a. O.

A. Probematerial mit einem Gehalt bis zu 1% Sulfidschwefel.

1. Hochofenschlacke.

a) Arbeitsweise: 0,5 *g* Schlacke werden mit 1 *g* Stahlspänen von bekanntem Schwefelgehalt vermischt, mit 15 *ccm* Salzsäure-Schwefelsäure-Gemisch[1]) übergossen und nach der bereits mitgeteilten Arbeitsweise weiterbehandelt. Nach 5—8 Min. wird der Schwefelwasserstoff wie üblich titriert.

b) Ergebnisse:

	Sulfidschwefel
Titrimetrisch[2]) . . .	0,950%
	0,946%
Gravimetrisch . . .	0,958%

2. Martinschlacke.

a) Arbeitsweise: 0,5 *g* Schlacke, die man mit 1 *g* Stahlspänen vermischt, werden mit 15 *ccm* salzsäurehaltiger ZinnII-chlorid-Lösung versetzt und weiterbehandelt. Nach 15 Min. ist aller Schwefelwasserstoff ausgetrieben und kann darauf titriert werden.

b) Ergebnisse:

	Sulfidschwefel
Titrimetrisch . . .	0,190%
	0,185%
Gravimetrisch . . .	0,180%

3. Converterschlacke.

a) Arbeitsweise: Wie unter 2. angegeben.

b) Ergebnisse:

	Sulfidschwefel
Titrimetrisch . . .	0,138%
	0,130%
Gravimetrisch . . .	0,142%

4. Gießereischlacke.

a) Arbeitsweise: Wie unter 1. angegeben.

b) Ergebnisse:

	Sulfidschwefel
Titrimetrisch . . .	0,180%
	0,194%
Gravimetrisch . . .	0,187%

5. Mischerschlacke.

a) Arbeitsweise: Wie unter 2. angegeben.

b) Ergebnisse:

[1]) a. a. O. — [2]) Hier und im folgenden stets nach der beschriebenen Methode.

Sulfidschwefel

Titrimetrisch . . . 0,456%
0,467%
Gravimetrisch . . . 0,470%

6. Schweißschlacke.

a) Arbeitsweise: 0,5 *g* Schlacke werden mit 1 *g* Spänen vermischt und mit einem Gemisch von 10 *ccm* salzsaurer ZinnII-chlorid-Lösung und 10 *ccm* Salzsäure-Schwefelsäure-Gemisch versetzt. In 10—15 Min. kann der Schwefelwasserstoff wie üblich titriert werden.

b) Ergebnisse:

Sulfidschwefel

Titrimetrisch . . . 0,132%
0,130%
Gravimetrisch . . . 0,135%

7. Kiesabbrände.

a) Arbeitsweise: Einwage 0,25 *g*, sonst wie unter 2. beschrieben.

b) Ergebnisse:

Sulfidschwefel

Titrimetrisch . . . 0,610%
0,616%
Gravimetrisch . . . 0,610%

8. Röstblende.

a) Arbeitsweise: Einwage 0,1 *g*, sonst wie unter 6. angegeben.

b) Ergebnisse:

Sulfidschwefel

Titrimetrisch . . . 0,620%
0,630%

B. Probematerial mit einem Gehalt über 1% Sulfidschwefel.

9. Sodaschlacke.

a) Arbeitsweise: Einwage 0,1 *g* Schlacke, sonst wie unter 2. beschrieben.

b) Ergebnisse:

Sulfidschwefel

Titrimetrisch . . . 4,51%
4,55%
Gravimetrisch . . . 4,42%

10. Röstblende.

a) Arbeitsweise: Einwage 0,1 *g* Blende, sonst wie unter 6. angegeben.

b) Ergebnisse:

α) Sulfidschwefel	*β*) Sulfidschwefel
1,69%	3,86%
1,74%	3,85%

Wegen der guten Übereinstimmung der Resultate wurde bei den Röstblenden auf die gravimetrische Bestimmung des Sulfidschwefels verzichtet.

Zusammenfassung.

Es wurden weitere Anwendungsmöglichkeiten des von mir kürzlich beschriebenen Verfahrens zur Bestimmung des Sulfidschwefels unter Beibehaltung der früher angegebenen Apparatur mitgeteilt. Das Verfahren hat vor der gravimetrischen Bestimmung den Vorzug größerer Schnelligkeit und Bequemlichkeit bei gleicher Genauigkeit. Es läßt noch die Möglichkeit zur Sulfidschwefel-Bestimmung in Proben mit höheren Gehalten offen.

Neues Verfahren zur Bestimmung des p-Benzochinons und zur Prüfung des Chinhydrons.

Von

E. Schulek und P. Rózsa.

Mitteilung aus der Chemischen Abteilung des Königlich Ungarischen Hygienischen Institutes, Budapest.

[Eingegangen am 29. Oktober 1940.]

Der Bestimmung der Chinone wird im allgemeinen die große Reaktionsfähigkeit des Chinonsauerstoffs zu Grunde gelegt. Besonders oft wird die Reduzierbarkeit des Chinonsauerstoffs zu diesem Zweck benutzt. Als Reduktionsmittel kommen Jodwasserstoffsäure, die salzsaure Lösung des ZinnII-chlorids bzw. des TitanIII-chlorids usw. in Betracht. So bestimmt A. Valeur[1]) das p-Benzochinon jodometrisch in der Weise, daß er die alkoholische Chinonlösung unter Kühlen mit konz. Salzsäure und 10%iger Kaliumjodidlösung versetzt und das in Freiheit gesetzte Jod mit 0,1 n-Thiosulfatlösung titriert. Stärkelösung ist als Indikator bei dieser Titration nicht anwendbar. Die Valeursche Methode wurde auch in das Buch „Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit" von E. Merck[2]) zur Bestimmung des Chinongehaltes der Chinhydrone aufgenommen.

Die Chinone lassen sich unter geeigneten Bedingungen mit 0,1 n-ZinnII-chlorid[3]) oder auch mit 0,1 n-TitanIII-chloridlösung[4]) direkt titrieren. Man kann auch so vorgehen, daß man die saure Chinonlösung mit Zinkstaub reduziert und das Hydrochinon in dem farblosen, mit Na-

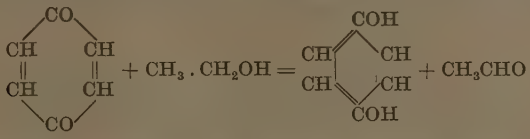
---

[1]) Compt. rend. **129**, 552 (1899); vgl. diese Ztschrft. **39**, 472 (1900). — [2]) Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit, 5. Aufl., E. Merck, Darmstadt (1939). — [3]) M. C. Boswell, Journ. Americ. Chem. Soc. **29**, 230 (1907). — [4]) E. Knecht und Eva Hibbert, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **43**, 3455 (1910); vgl. diese Ztschrft. **51**, 510 (1912).

triumhydrogencarbonat im Überschuß versetzten Filtrat mit 0,1 n-Jodlösung titriert[1]).

An dieser Stelle soll erwähnt werden, daß sich das Hydrochinon nach N. H. Furman und J. H. Wallace jun.[2]) mit Cerisalzlösung sehr genau bestimmen läßt. Bei diesen Bestimmungen kann das von uns schon früher empfohlene p-Äthoxychrysoidin[3]), und zwar eine 0,2%ige Lösung des salzsauren p-Äthoxychrysoidins in 96%igem Alkohol, sowohl bei Makro- als auch bei Mikroarbeiten besonders gute Dienste leisten.

Bei der Nachprüfung der Chinonbestimmungsverfahren haben wir die interessante Beobachtung gemacht, daß das p-Benzochinon in alkoholischer Lösung nach Zugabe einer genügenden Menge stärkster Salzsäure (38%) sich augenblicklich entfärbt. Die Reaktion läuft nur mit Salzsäure glatt ab. Diese Tatsache konnte nur mit der Annahme einer Reduktion zu Dihydrochinon nach der folgenden Gleichung gedeutet werden:



Diese Annahme wurde in den späteren Versuchen vollauf bestätigt.

Es mußten nun jene Bedingungen festgestellt werden, unter denen die Bestimmung des Dihydrochinons auch in Gegenwart von Aldehyden möglich ist.

Das eingangs erwähnte jodometrische Verfahren von Wieland-Valeur[4]) haben wir auf Grund der Kolthoffschen[5]) und auch der eigenen Erfahrungen außer acht gelassen. Dagegen versuchten wir die von I. M. Kolthoff[5]) empfohlene Ausführungsform des jodometrischen Hydrochinonbestimmungsverfahrens, das allerdings für unsere Zwecke etwas abgeändert wurde, zur Bestimmung des Chinons anzuwenden.

Die nach der weiter unten angegebenen Vorschrift reduzierte Chinonlösung wurde mit 50 *ccm* Wasser verdünnt und mit Kaliumhydrogencarbonat, von dem große Krystalle benutzt wurden, übersättigt. Auf 5 *ccm* Salzsäure (38%ig) wurden 6 *g* $KHCO_3$ genommen. Nachdem die Gasentwicklung aufgehört hatte, gaben wir zu der Lösung 2 *g* krystallisiertes Natriumacetat zu. Nun versetzten wir das Reaktionsgemisch mit 0,1 n-Jodlösung in bekanntem Überschuß, der dann ohne Wartezeit mit 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert wurde. Der Überschuß an

[1]) H. Wieland, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **43**, 712, 715 (1910). Vgl. A. Valeur, Bull. Soc. Chim. de Paris **23**, 58 (1900). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **52**, 1443 (1930); vgl. diese Ztschrft. **83**, 222 (1931). — [3]) E. Schulek und P. Rózsa, diese Ztschrft. **115**, 185 (1938/39). — [4]) H. Wieland, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **43**, 712, 715 (1910). Vgl. A. Valeur, Bull. Soc. Chim. de Paris **23**, 58 (1900). — [5]) I. M. Kolthoff, Die Maßanalyse, II., 2. Aufl., S. 493. Verlag von Julius Springer Berlin (1931).

Jod betrug etwa 20%. In diesem Fall fielen die Resultate im allgemeinen befriedigend aus. War aber der Jodüberschuß größer und wurde nach etwa 5 Min. Wartezeit zurücktitriert, so waren auch die gefundenen Werte, wahrscheinlich infolge der Oxydation des anwesenden Alkohols und Aldehyds, zu hoch.

Da die Entfernung des Alkohols und Aldehyds mit Schwierigkeiten verbunden ist, haben wir uns zu der cerimetrischen Bestimmungsmethode entschlossen. Dieses Verfahren besitzt nicht nur den Vorteil der direkten Messung, sondern auch den der Titerbeständigkeit der volumetrischen Cerisalzlösung.

Wie unsere diesbezüglichen Versuche gezeigt haben, läuft die Oxydation des Formaldehyds und Acetaldehyds durch Zugabe von Cerisalzlösung, von der Salzsäurekonzentration abhängig, mit meßbarer Geschwindigkeit ab. Beträgt die Salzsäurekonzentration etwa 5%, so ist die Oxydation des Aldehyds noch nicht bemerkbar, dagegen erfolgt die des Hydrochinons schon glatt.

Um zu entscheiden, in welchem Verhältnis der Alkohol und die Salzsäure vorhanden sein müssen, damit eine vollständige Reduktion des p-Benzochinons erreicht wird, haben wir Versuche angestellt, bei denen die genau gewogenen Anteile des p-Benzochinons der Reihe nach in 1, 2 und 4 *ccm* Alkohol gelöst, mit 2,5, 5, 10 und 20 *ccm* stärkster Salzsäure in einem Guß versetzt und dann sofort mit so viel Wasser verdünnt wurden, daß die Salzsäurekonzentration etwa 5% ausmachte. Wie aus den in der Tabelle I zusammengestellten Versuchsergebnissen hervorgeht, ist es am

Tabelle I.

Versuchs-Nummer	Einwage p-Benzochinon* *mg*	Menge des Alkohols *ccm*	Menge der Salzsäure (38%ig) *ccm*	Verdünnt mit Wasser *ccm*	Verbrauchte 0,05 n-Cerilösung *ccm*	Gefunden p-Benzochinon *mg*	Gefunden p-Benzochinon % der Einwage	Δ %
1	14,854	1	2,5	30	5,46	14,746	99,30	—0,70
2	14,854	1	5	35	5,49	14,828	99,84	—0,16
3	14,854	4	2,5	30	5,43	14,066	98,75	—1,25
4	29,708	2	2,5	30	10,96	29,600	99,64	—0,36
5	29,708	2	5	35	10,97	29,628	99,73	—0,27
6	29,708	2	10	60	10,99	29,682	99,91	—0,09
7	59,416	4	2,5	30	21.83	58,958	99,23	—0.77
8	59,416	4	5	35	21,78	58,823	99,03	—0,97
9	59,416	4	10	60	21,94	59,256	99,73	—0,27
10	59,416	4	10	60	21,70	58,608	98,64	—1,36
11	59,416	4	20	60	21,90	59,148	99,55	—0,45
12	59,416	4	20	60	21,96	59 305	99,81	—0,19

* Es wurde mit einer alkoholischen (96%igen) Stammlösung von p-Benzochinon gearbeitet.

vorteilhaftesten, wenn man auf 1—2 *ccm* (96%igen) Alkohol etwa 5 *ccm* bzw. auf 4 *ccm* Alkohol 10 *ccm* stärkste Salzsäure nimmt, obwohl die Resultate ebenso mit weniger als auch mit mehr Salzsäure recht befriedigend ausfallen.

Auf Grund des Gesagten gestaltet sich das neue cerimetrische Verfahren zur Bestimmung des p-Benzochinons und Chinhydrons wie folgt[1]).

In einem 100- bzw. 200 *ccm*-Erlenmeyerkolben wird der genau eingewogene Anteil Untersuchungssubstanz — 0,5—50 *mg* p-Benzochinon bzw. Chinhydron entsprechend — in 1—4 *ccm* (96%igem) Alkohol, wenn nötig unter leichtem Erwärmen, gelöst. Die Lösung wird nun mit 5—10 *ccm* stärkster Salzsäure (38%ig) in einem Guß versetzt. In Gegenwart von p-Benzochinon wird die Lösung farblos. Gelangt eine alkoholische Benzochinonlösung, die längere Zeit gestanden hat (diese ist infolge von Reduktion immer hydrochinonhaltig), zur Bestimmung, so bleibt die Lösung auch nach der Reduktion etwas gelblich. Dies beeinflußt aber die Resultate nicht merklich. Bei der Bestimmung von Chinhydron nimmt die alkoholische Lösung nach Zugabe der Salzsäure eine tiefblaue Farbe an,

[1]) Die 0,05 n-Cerilösung bereitet man am bequemsten aus technischem Cerioxyd durch Lösen in Schwefelsäure.

Da der Cerigehalt des technischen Cerioxyds ganz verschieden sein kann, ist es ratsam, dessen Cerigehalt zu bestimmen. Zu diesem Zweck werden etwa 0,40 *g* technisches Cerioxyd in einen 300 *ccm*-Erlenmeyerkolben mit Glasstöpsel genau eingewogen und in 20 *ccm* 50%iger Schwefelsäure (3 Raumteile Wasser und 2 Raumteile konz. Schwefelsäure) unter gelindem Erwärmen auf freier Flamme gelöst. Zu der noch heißen Lösung gießt man 150 *ccm* Wasser hinzu. In diesem, allerdings abgekühlten Reaktionsgemisch löst man 5 *g* Kaliumhydrogencarbonat (große Krystalle!) auf, um den störenden Sauerstoff aus dem Kolben zu vertreiben. Der Kolben bleibt während der Gasentwicklung mit dem befeuchteten Glasstöpsel ganz locker verschlossen. Nach dem Aufhören der Gasentwicklung gibt man etwa 1 *g* Kaliumjodid zu und bestimmt das in Freiheit gesetzte Jod mit 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung unter Verwendung von Stärkelösung als Indikator. Der Cerigehalt unseres Cerioxyds betrug 43,19%. (Der Gesamtcerigehalt des Cerioxyds betrug dagegen 44,55%, ausgedrückt als CeO_2.) Dementsprechend wurden zur Herstellung der 0,05 n-Lösung 19,925 *g* Cerioxyd in einem Jenaer Stehkolben von 1000 *ccm* Inhalt in 300 *ccm* 50%iger Schwefelsäure unter Erwärmen auf freier Flamme gelöst; die noch heiße Lösung wurde mit etwa 500 *ccm* Wasser verdünnt. Die abgekühlte Lösung wurde endlich in einen Meßkolben übergespült und mit Wasser auf 1000 *ccm* ergänzt. Die Lösung wurde nötigenfalls filtriert. Der Faktor der Lösung wurde aus 20 *ccm*-Anteilen auf die oben beschriebene Weise bestimmt und zu 0,9990 gefunden. — Manchmal kommt es vor, daß sich beim Hinzufügen des Wassers — besonders wenn die schwefelsaure Lösung sich etwas abkühlt — ein krystalliner Niederschlag abscheidet. In dem Fall gießt man die Lösung von dem krystallinen Niederschlag behutsam ab. Die Krystalle lösen sich in reinem Wasser beim Erwärmen leicht. Die Lösungen werden dann vereinigt und auf 1000 *ccm* ergänzt. Die 0,005 n-Cerilösung wird aus der 0,05 n-Lösung durch Verdünnen mit 10%iger Schwefelsäure hergestellt.

die beim Verdünnen mit Wasser verschwindet, die Lösung bleibt aber etwas gelblich. (Werden Chinonkrystalle mit stärkster Salzsäure übergossen, so nehmen sie eine tiefblaue bis schwarze Farbe an.) Nach der augenblicklich erfolgten Reduktion wird die salzsaure, alkoholische Lösung sofort mit so viel Wasser verdünnt, daß die Säurekonzentration des Reaktionsgemisches etwa 5% beträgt. Im Falle von 5 *ccm* Salzsäure verdünnt man also mit 35, wenn 10 *ccm* Salzsäure verwendet wurden, mit 60 *ccm* Wasser. Die so vorbereitete Lösung titriert man mit 0,005 n- bzw. mit 0,05 n-Cerisulfatlösung unter Verwendung von einem Tropfen alkoholischer, 0,2%iger p-Äthoxychrysoidinlösung als Indikator, bis die rötliche Farbe (Mischfarbe von Chinon und Indikator) des Reaktionsgemisches verschwindet bzw. in rein Citronen- oder Schwefelgelb umschlägt. Beim Arbeiten mit 0,005 n-Cerisalzlösung bringt man 0,08 *ccm* als Indikatorfehler in Abzug. Allerdings ist es ratsam, den Indikatorfehler in einem Blindversuch auch selbst zu bestimmen. Bei größerem Verbrauch an Cerisalzlösung, besonders wenn sehr langsam titriert wird, ist es ratsam, zu der Lösung einen zweiten Tropfen Indikatorlösung vor dem Endpunkt zuzugeben. 1 *ccm* 0,005 n-Cerisalzlösung entspricht 0,27008 *mg*, 1 *ccm* 0,05 n-Cerisalzlösung 2,7008 *mg* p-Benzochinon.

Wenn das Verfahren zur Prüfung von Chinhydron herangezogen wird, muß natürlich eine direkte Bestimmung des Hydrochinons mittels Cerisalzlösung vorgenommen werden. Zu diesem Zweck werden etwa 30 bis 60 *mg* Chinhydron in einen Erlenmeyerkolben von 200 *ccm* Inhalt genau eingewogen, in wenig Alkohol gelöst und sofort mit etwa 30 bis 50 *ccm* 5%iger Salzsäure oder Schwefelsäure versetzt. Ein längeres Stehen der alkoholischen Chinhydronlösung verursacht einen Rückgang des Chinongehaltes (vgl. Tab. II, S. 263, Versuchs-Nr. 11—18). Darum wird die Mikroanalyse des Chinhydrons nicht empfohlen. Man titriert mit 0,05 n-Cerisulfatlösung in Gegenwart von p-Äthoxychrysoidin als Indikator, wie oben angegeben. 1 *ccm* 0,05 n-Cerilösung entspricht 2,75117 *mg* Hydrochinon. Bei diesen Bestimmungen hellt sich die ursprünglich bräunliche Farbe der Chinhydronlösung auf. Deshalb ist es angezeigt, daß 2 Tropfen Indikatorlösung, und zwar im Falle einer größeren Einwage erst nach der Aufhellung der Lösung, zugegeben werden.

Die verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter der Cerisalzlösung muß, entsprechend umgerechnet, von der verbrauchten Cerisalzlösung bei der eingangs beschriebenen Chinonbestimmung in Chinhydron aus einer zweiten Einwage in Abzug gebracht werden.

Die Resultate, die für die Brauchbarkeit des neuen Verfahrens sprechen, sind in der Tabelle II (S. 263) zusammengestellt. Schließlich bemerken wir, daß nur die intensiv gelbe Farbe des gebildeten bzw. beim Chinhydron des vorhandenen p-Benzochinons einer größeren Einwage bei der beschriebenen cerimetrischen Bestimmung im Wege steht.

Tabelle II.

Versuchs-Nummer	Einwage* p-Benzochinon mg	Einwage* Chinhydron mg	Menge des Alkohols ccm	Menge der Salzsäure (38%ig) ccm	Verdünnt mit Wasser ccm	Verbrauchte Cerilösung 0,05 n ccm	Verbrauchte Cerilösung 0,005 n ccm	Gefunden p-Benzochinon mg	Gefunden p-Benzochinon % der Einwage	Gefunden Hydrochinon mg	Gefunden Hydrochinon % der Einwage	Δ %
1	14,854	—	1	5	30	5,49	—	14,828	99,84	—	—	— 0,16
2	16,342	—	1	2,5	30	6,04	—	16,313	99,82	—	—	— 0,18
3	29,708	—	2	5	35	10,97	—	29,628	99,73	—	—	— 0,27
4	32,684	—	2	5	35	12,06	—	32,572	99,66	—	—	— 0,34
5	59,416	—	4	10	60	21,94	—	59,256	99,73	—	—	— 0,27
6	65,368	—	4	20	60	24,07	—	65,008	99,45	—	—	— 0,55
7	1,712	—	1	2,5	20 + 10 H_2SO_4 (10%ig)	—	6,39	1,7258	100,81	—	—	+ 0,81
8	1,712	—	1	2,5	20 + 10 H_2SO_4 (10%ig)	—	6,39	1,7258	100,81	—	—	+ 0,81
9	3,424	—	2	2,5	20 + 10 H_2SO_4 (10%ig)	—	12,73	3,4381	100,41	—	—	+ 0,41
10	3,424	—	2	2,5	20 + 10 H_2SO_4 (10%ig)	—	12,73	3,4381	100,41	—	—	+ 0,41
11*	—	15,382	1	—	30 *ccm* HCl (5%ig)	2,88	—	—	—	7,9234	51,51	—
12*	—	15,382	1	10	30	5,68—2,88	—	7,5622	49,16	—	—	—
13*	—	3,0764	1	—	30 *ccm* HCl (5%ig)	—	5,83	—	—	1,6040	52,14	—
14*	—	3,0764	1	5	30	—	11,30—5,83	1,4773	48,02	—	—	—
15**	—	13,242	1	—	30 *ccm* HCl (5%ig)	2,49	—	—	—	6,8505	51,73	—
16**	—	13,242	1	5	30	4,87—2,49	—	6,4280	48,54	—	—	—
17**	—	3,010	1	—	30 *ccm* HCl (5%ig)	—	6,81	—	—	1,8736	62,24	—
18**	—	3,010	1	5	30	—	11,11—6,81	1,1613	38,58	—	—	—

* Es wurde mit einer alkoholischen Stammlösung von p-Benzochinon bzw. Chinhydron gearbeitet.
11*—14* Analyse von Chinhydron A.
13*—14* Die Stammlösung gelangte 2 Stunden nach der Herstellung zur Analyse.
15**—18** Analyse von Chinhydron B.
17**—18** Die Stammlösung gelangte 6 Stunden nach der Herstellung zur Analyse.

Ein besonderer Vorteil des neuen Verfahrens ist, daß eine störende Luftoxydation, wie beim jodometrischen Verfahren von Valeur, nicht zu befürchten ist.

Die beschriebene einfache Reduktion des p-Benzochinons versagt im Falle von 2-Methyl-1,4-naphthochinon. Wie dieses therapeutisch wichtige Chinon sowohl im Makro- als auch im Mikromaßstab cerimetrisch ermittelt werden kann, wird Gegenstand einer weiteren Abhandlung sein.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

1. Elementaranalyse.

Von

W. Dehio.

Mikro-Elementaranalyse. Eine Mikromethode zur Bestimmung von organisch gebundenem Kohlenstoff auf nassem Wege veröffentlichen E. Degering und T. Ball[1]). Die dazu notwendige Apparatur besteht aus einem Capillarrohr von 70 *cm* Länge und 3 *mm* innerem sowie 8 *mm* äußerem Durchmesser, dessen eines Ende zur besseren Reinigung trichterförmig erweitert ist. An das andere Ende wird ein zylinderförmiges Verbindungsstück angeschlossen, das wieder mit dem doppelschenkligen Reaktionsgefäß verbunden ist. Das letztere trägt eine aufgeschliffene Glaskappe und ist so gebaut, daß jeder Schenkel etwa 1 *ccm* Flüssigkeit faßt. Das Capillarrohr ruht auf einem in Zentimeter eingeteilten Holzgestell und wird durch Einfüllen von Quecksilber kalibriert, indem man das Gewicht des dazu verbrauchten Quecksilbers feststellt. Zum Einwägen der Substanz dient eine Kapsel, die man sich aus einer 7 *mm*-Glasröhre herstellt und deren eines Ende zugeschmolzen und abgeflacht wird. Diese Kapsel darf nicht auf konzentrierter Schwefelsäure schwimmen können. Als Oxydationsflüssigkeit braucht man eine Verreibung von 0,1 *g* Chromsäureanhydrid in 1 *ccm* heißer, auf 250° erwärmter Schwefelsäure; diese Verreibung kann man sich vorrätig halten.

Zur Ausführung wägt man 2,5—3,0 *mg* Substanz in die Wägekapsel ein und bringt diese in den einen Schenkel des Reaktionsgefäßes. Man schließt dieses an das Verbindungsstück zur Capillare an und gibt in den anderen Schenkel 1 *ccm* der Oxydationsflüssigkeit. Nun bringt man 1 Tropfen Quecksilber in die Capillare und drückt ihn durch Einblasen von Luft an die Anfangsmarke. Diesen Vorgang wiederholt man so lange, bis die Stellung des Quecksilbertropfens konstant bleibt. Man notiert sich dieselbe und läßt den Apparat 10 Min. bei gleichmäßiger Temperatur stehen. Dann verschließt man das Reaktionsgefäß mit der Glaskappe, nachdem man vorher den Schliff mit Phosphorsäure eingerieben hat, und bringt nun wohl die Oxydationsflüssigkeit auf die Substanz, was in der

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 124 (1940).

Arbeit nicht erwähnt wird. Man erwärmt das Reaktionsgefäß auf 85° und erhält es 2 Stdn. auf dieser Temperatur. Dann läßt man es erkalten und notiert sich nun die Stellung des Quecksilbertropfens. Da 22,4 *ccm* CO_2 bei Normaltemperatur und normalem Druck 12 *mg* Kohlenstoff entsprechen, so errechnet man den Gehalt der Substanz an Kohlenstoff nach der Formel:

$$\% \text{ C} = \frac{(R_2 - R_1)\,\gamma \,.\, 12 \,.\, 100}{S \,.\, 62{,}36} \cdot \frac{P}{t + 273}.$$

Es bedeuten R_2 und R_1 die Stellung des Hg-Tropfens vor und nachher, S die Einwage der Substanz, P den Barometerstand, t die Raumtemperatur und γ das Volumen der Capillare in Kubikzentimetern für 1 *cm*.

Einen elektrischen Ofen zur Ausführung der Mikrobestimmung nach Carius haben J. Kuck und M. Griffel[1]) konstruiert und seine Konstruktion durch genaue Abbildungen und Angabe der Maße erläutert. W. Dehio.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Strohecker.

Vitaminuntersuchungen. Bezüglich der Bestimmung von Vitamin A teilt E. M. Hume[2]) mit, daß statistische Erhebungen den Wert von 1570 als Umrechnungsfaktor für die biologische Wirkung von Heilbuttlebertran dargetan haben.

Mit der Bestimmung des Gehaltes an Vitamin A im Hühnerei haben sich C. A. Baumann, J. Semb, C. E. Holmes und J. G. Halpin[3]) befaßt. Der Vitamin D-Gehalt des Eigelbes von Hühnern, die eine Vitamin A-arme Kost mit und ohne Lebertranzulagen erhielten, steigt den Zulagen entsprechend. Von den verschiedenen Gruppen wurden Eier ausgebrütet und die Küken teils auf Vitamin A-Gehalt untersucht, teils auf Vitamin A-arme Kost gesetzt. Dabei zeigte sich, daß der Vitamin A-Gehalt und die Lebenszeit der Küken dem Vitamin A-Gehalt der Eier entsprechend schwankte. Ein Mehrgehalt von 4 γ Vitamin A entsprach einer Lebensverlängerung von 1 Tag. Der Verbrauch an Vitamin A während der Brutzeit ist ziemlich groß.

Mit der Bestimmung von Vitamin B (Aneurin) nach der Thiochrommethode hat sich J. A. Wiegand[4]) befaßt. Die Untersuchungen zeigen, daß die Menge des verwendeten Frankonits von ausschlaggebender Bedeutung ist, da dieser einen Teil des Vitamin B_1-Gehaltes adsorbiert. Trotz Anwendung einer konstanten Menge von 50 *mg* Frankonit

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 125 (1940). — [2]) Nature (London) **143**, 22 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 2446 (1939). — [3]) Poultry Sci. **18**, 48 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 2446 (1939). — [4]) Arch. néerl. Physiol. Homme Animaux **23**, 281 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 2233 (1939).

waren die Werte für die verschiedenen Naturprodukte verschieden. Der Verfasser empfiehlt deshalb, den Fluorometerausschlag je γ Aneurin für jedes Produkt gesondert zu bestimmen. Auf Grund dieser Erkenntnisse hat J. A. Wiegand[1]) eine Methode ausgearbeitet, bei der insonderheit die Menge des Blutlaugensalzes und die Beseitigung des Frankonits festgelegt worden ist. Nach dieser Methode liegt der Aneuringehalt der Marktmilch zwischen 160 und 250 γ je Liter; er wird durch Erhitzen nicht verändert und zeigt auch im Laufe des Jahres keine großen Schwankungen.

Weiterhin hat J. A. Wiegand[2]) eine Methode zur Bestimmung des Aneurins in Getreidearten und Kartoffeln ausgearbeitet. Die Isolierung wird durch Extraktion beim p_H-Wert 3 bewirkt. Bei verschiedenen Produkten zeigt sich je γ Aneurin ein andrer Ausschlag, so daß man ihn für jedes Produkt gesondert bestimmen muß. Weizenarten enthielten je *g* 3,2—5,5 γ Aneurin, in Gegenwart von viel Aleuron 46 γ je *g*. Grober Grieß enthielt 14 γ, feines Mehl 1,7 γ je *g*. In Brot wurden 1,4—2,3 γ, in Roggen etwa 3 γ, in Gerste etwa 4,5 γ, in Mais etwa 4 γ je *g* und in Kartoffeln 50—100 γ je 100 *g* angetroffen.

Die Bestimmung von Vitamin D führt K. Ritsert[3]) nach dem Antimontrichloridtest von H. Brockmann und Y. H. Chen[4]) in folgender Weise durch: Zur Herstellung der Antimontrichloridlösung wird das Chloroform 2—3mal mit der gleichen Menge Wasser durchgeschüttelt und dann über geglühter Pottasche getrocknet. Darauf wird es destilliert, wobei man die zunächst übergehenden 10% verwirft. Man krystallisiert hierauf 250 *g* Antimontrichlorid des Handels aus 100 *ccm* Chloroform um, saugt nach kurzem Stehen kalt ab und trocknet über Schwefelsäure. Aus dem so vorbehandelten Antimontrichlorid stellt man eine genau 20 Gew./Vol.% $SbCl_3$[5]) enthaltende Lösung her. Zur Gehaltsbestimmung wird 1 *ccm* der Lösung mit 2 *g* Kaliumnatriumtartrat in 20 *ccm* Wasser gut geschüttelt und nach Zusatz von 2 *g* Natriumhydrocarbonat mittels 0,1 n-Jodlösung titriert. 1 *ccm* 0,1 n-Jodlösung entsprechen 0,0114 *g* $SbCl_3$. Zur Verseifung des Öles (Vigantolöles) werden 5 *ccm* Vigantol mit 1,25 *g* KOH in 5 *ccm* 96%igem Alkohol ½ Stde. im Stickstoffstrom auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Zusatz von 35 *ccm* Wasser schüttelt man 4mal mit je 50 *ccm* Äther aus und wäscht die gesamten Ätherauszüge 3—4mal mit je 20 *ccm* Wasser, bis das Waschwasser nicht mehr als 10% zunimmt. Dann trocknet man mit Natriumsulfat, destilliert den Äther ab, überschichtet den Rückstand mit Kohlensäure und löst ihn in 30—40 *ccm* Petroläther. Man filtriert, dampft nochmals ab und löst wieder in 20 *ccm* Petroläther. Nach dem Abdestillieren des Petroläthers wird der Rückstand zu 5 *ccm* in reinem Chloroform (s. o.) gelöst. Durch Verdünnen stellt man sich Lösungen her, die 15, 30, 45 und 60 γ Vitamin D_2 enthalten. Obige Lösung enthält 60 γ in 0,2 *ccm*. Durch Verdünnung mit Chloroform auf das doppelte Volumen erhält man eine Lösung, die 30 γ in 0,2 *ccm* enthält. Durch

[1]) Arch. néerl. Physiol. Homme Animaux **23**, 312 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 2234 (1939). — [2]) Arch. néerl. Physiol. Homme Animaux **23**, 331 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 2234 (1939). — [3]) E. Mercks Jahresbericht **52**, 27 (1938). — [4]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **241**, 129 (1936). — [5]) Gemeint ist wohl: 20 Gew.-Teile $SbCl_3$ in 100 Raumteilen $CHCl_3$.

Mischen beider Lösungen bzw. der zweiten Lösung mit Chloroform erhält man die gewünschten Werte in 0,2 *ccm*. Man gibt dann die 15, 30, 45 und 60 γ in je 0,2 *ccm* enthaltende Lösung in je eine 10 *mm*-Küvette und setzt alsdann je 3 *ccm* 20%ige Antimontrichloridlösung zu, bedeckt die Küvetten und liest nach genau 10 Min. im Stufenphotometer ab (Filter S 50). Auf diese Weise erhält man eine Eichkurve. In ähnlicher Weise behandelt man die zu untersuchende Substanz. Die Grenze der Nachweisbarkeit liegt bei 15 γ. Die Methode eignet sich nicht zur Gehaltsbestimmung von Stoffen, die durch Bestrahlung aktiviert werden, da auch andere Bestrahlungsprodukte die Reaktion geben. Auch in Gegenwart von Vitamin A ist die Methode ungeeignet. Wegen der niedrigen Konzentration, in der das Vitamin D im Organismus vorkommt, ist die Methode auch nicht für Gehaltsbestimmungen in Körperflüssigkeiten und anderem biologischen Material geeignet. R. Strohecker.

Untersuchung von Wasser. G. Gad[1]) empfiehlt eine colorimetrische Aluminiumbestimmung unter Verwendung von Alizarin. Man kann die 0,1%ige Lösung von Alizarin in absolutem Alkohol an Stelle der Anthrachinonsulfosäure verwenden, wenn man seine Wasserlöslichkeit und diejenige des Farblackes durch Zusatz einer 10%igen Lösung von Gummi arabicum erhöht.

W. D. Hayes[2]) empfiehlt folgende Fluoridbestimmung im Wasser: 100 *ccm* Wasser werden mit Natronlauge gegen Phenolphthalein neutralisiert und auf 5 *ccm* eingeengt. Nach Zusatz von Glasperlen, 7 *ccm* konz. Schwefelsäure und laufendem Zusatz von Wasser unter Einschaltung eines Glaswollefilters werden bis 200 *ccm* abdestilliert. Dann engt man auf die Hälfte ein, setzt zu 50 *ccm* Destillat und zu 50 *ccm* Vergleichslösung 5 *ccm* 5 n-Salzsäure sowie 1 *ccm* Zirkon-Alizarinreagens und vergleicht nach 18 Stdn. die Färbung beider Lösungen.

Zur quantitativen Bestimmung von Manganspuren in natürlichen Wässern verwendet W. T. Tschuiko[3]) nicht Aluminiumhydroxyd, sondern Magnesiumhydroxyd, wobei das dreiwertige, das vierwertige und das zweiwertige Mangan zur Ausfällung kommen. Wenn das gesamte Mangan ermittelt werden soll, so muß ein p_H-Wert von mindestens 9,0 vorliegen. Man verwendet zur Fällung je *l* 500—800 *mg* Magnesiumsulfat. Der Zusatz muß nach Einstellung auf den notwendigen p_H-Wert erfolgen. 0,1 γ/*l* Mangan ist noch erfaßbar.

Zum Nachweis von Nitraten in Wasser bei Gegenwart von Kohlenhydraten und Chloriden verwendet G. Gad[4]) ein Gemisch von Schwefelsäure und Phosphorsäure, sodaß eine Verfärbung durch Verkohlung vermieden und die auftretende Rotfärbung verstärkt wird. Zu 5 *ccm* eines Gemisches von gleichen Teilen konz. Schwefelsäure und

[1]) Kl. Mitt. Ver. Wasser-, Boden-, Lufthyg. **15**, 126 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 2574 (1939). — [2]) Southwest Water Works Journ. **21**, 21 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 921 (1939). — [3]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **11**, 530 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 1811 (1939). — [4]) Kl. Mitt. Ver. Wasser-, Boden-, Lufthyg. **15**, 82 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 2574 (1939).

83%iger nitratfreier Phosphorsäure setzt man unter Kühlung 1 *ccm* Wasser und 3 Tropfen Brucinlösung. Nach 10 Min. wird verglichen. Über Nacht geht die Rotfärbung in eine gleichfalls colorimetrierbare Gelbfärbung über. Auch 64%ige Schwefelsäure liefert nach Zusatz von 1 Tropfen konz. Salzsäure und 10 Min. langem Erwärmen im Wasserbad vergleichbare Gelbfärbungen. Das gleiche gilt für 83%ige Phosphorsäure, 1 Tropfen Salzsäure und 20 Min. langes Erwärmen.

Zur Bestimmung der Nitrate in Süßwässern empfehlen S. W. Brujewitsch und E. S. Bruck[1]) folgende Diphenylaminreagenzien: Bei Nitratgehalten von 0,01—0,4 *mg/l* eine Diphenylaminlösung von 10 *mg* + 150 *ccm* Wasser aufgefüllt auf 1 *l* mit konz. Schwefelsäure; bei Nitratgehalten von 0,4—0,5 *mg/l* eine Diphenylaminlösung von 50 *mg* + 380 *ccm* Wasser aufgefüllt mit konz. Schwefelsäure zum *l*. Bei höheren Gehalten verdünnen die Verfasser mit nitratfreiem destilliertem Wasser.

Mit der colorimetrischen Nitratbestimmung in Trinkwasser haben sich H. Caron und D. Raquet[2]) befaßt. Die Verfasser schlagen folgende Methode vor: Zu 10 *ccm* Wasser gibt man 1 *ccm* einer 1%igen Natriumsulfosalicylatlösung, die 0,1% Salicylsäure enthält, dann dampft man auf dem Wasserbad ein. Zum trocknen Rückstand, den man im Exsiccator erkalten läßt, gibt man 1 *ccm* konz. Schwefelsäure, mischt 1—2 Min. und setzt 10 *ccm* destilliertes Wasser und 10 *ccm* einer Sodalösung (40 *g* reine Soda in 250 *ccm*) zu. Nach dem Abkühlen vergleicht man mit in gleicher Weise bereiteten Nitratvergleichslösungen.

Zur quantitativen Bestimmung des Stickstoffs im Meerwasser versetzt Th. v. Brand[3]) 1 *l* der mit Formalin konservierten Probe mit 5—10 *ccm* 5%iger Kalilauge, läßt den Niederschlag sich 12 Stdn. absetzen, dekantiert und zentrifugiert. Nach Umfällung bestimmt man den Stickstoff durch Überführung in Ammoniak, indem man in Gegenwart von Alkali mit einem Wasserstoffstrom behandelt.

R. Strohecker.

Untersuchung von Honig. Mit der Reaktion nach J. Fiehe[4]) in echten Honigen hat sich G. Mathieu[5]) befaßt. Der Verfasser konnte die Beobachtung anderer Autoren bestätigen, nach denen bestimmt unverfälschte Honige mitunter eine positive Reaktion liefern. Er empfiehlt, nicht eher eine Beanstandung auszusprechen, als bis man einen negativ reagierenden, mit 2% Invertzucker versetzten Honig der Reaktion unterworfen hat. Gibt der fragliche Honig eine Färbung, die schwächer als die des mit Invertzucker versetzten Honigs ist, so ist der Honig als rein anzusehen.

F. C. Oppen und H. A. Schuette[6]) bestimmen die Feuchtigkeit im Honig mit Hilfe der Viscosimetrie nach der Kugelfallmethode.

---

[1]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **10**, 2144 (1937); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 2264 (1939). — [2]) Bull. Soc. chim. de France [5] **6**, 518 (1939). — [3]) Journ. Conseil permanent int. Explorat. Mer. **13**, 187 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 754 (1939). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **48**, 200 (1909). — [5]) Ann. falsific. **31**, 97 (1938). — [6]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **11**, 130 (1939).

Zwischen Wassergehalt (w) und relativer Viscosität (V) besteht folgende Gleichung:

$$\log V_{313^0} = \frac{42{,}8\ (16{,}00 - w)}{16{,}00 \cdot w} + 1{,}676$$

313^0 bedeutet eine Temperatur von 40^0 in absoluter Messung.

Über melezitosehaltige Rottannenhonige der Ernte 1938 berichtet Th. v. Fellenberg[1]). Der Verfasser hat zwei derartige Honige gründlich untersucht. Invertzucker hat er in üblicher Weise, Saccharose und Melezitose nach Zerstörung der sonstigen Zuckerarten durch Inversion mittels Saccharase bzw. Salzsäure bestimmt. Honigdextrin wurde mit Hilfe der optischen Drehung ermittelt. Hinweise für das Vorkommen von Glucobiose wurden nicht gefunden. Die bei den beiden Honigen vorgefundenen Kohlenhydratgehalte ergeben sich aus nachstehender Zusammenstellung:

	Honig 1	Honig 2
Glucose	23,85 %	23,76 %
Fructose	27,88 %	27,54 %
Saccharose . . .	5,30 %	5,58 %
Melezitose . . .	10,72 %	10,08 %
Dextrin	13,93 %	14,74 %

Die Honige krystallisierten schon in den Waben und waren daraus nur schwer oder gar nicht zu entfernen. R. Strohecker.

Untersuchung von Fleisch, Fisch und Fleischbrüherzeugnissen. Zur Bestimmung der Zartheit des Fleisches hat C. A. Winkler[2]) einen Apparat konstruiert. Ferner hat der Verfasser die Beziehungen zwischen dem p_H-Wert und der Zartheit untersucht. Der p_H-Wert des Fleisches wurde durch Einspritzungen von Milchsäure- oder Ammoniaklösungen eingestellt. Die Zähigkeit war bei p_H-Werten von 5,6—6,0 am größten. Bei höheren oder niedrigeren p_H-Werten wurde das Fleisch fortschreitend weicher.

Zum Nachweis von Fischfleisch in Wurstwaren bedient sich R. Hintersatz[3]) des filtrierten, ultravioletten Lichtes unter Heranziehung der Anfärbung mit Fluorochrom (Diaminbraun und Diaminschwarz).

Eine neue Vorschrift zur Fluorbestimmung in Fleisch geben S. W. Moissejew und A. M. Michailowa[4]). Bei rohem Fleisch wirkt der Zusatz von 1,5% Kalk am günstigsten. In magerem Fleisch wurden 0,06 *mg* in 100 *g*, in fettem Fleisch 0,08 *mg* Fluor gefunden. In fettem Fleisch ist der Fluorgehalt an der Oberfläche angereichert.

Ein chemisches Verfahren zur Beurteilung der Verdorbenheit von Fischkonserven beschreiben F. Hillig und E. P. Clark[5]).

---

[1]) Mitteil. Lebensmittelunters. u. Hyg. **29**, 271 (1938). — [2]) Canad. Journ. Res. **17**, 8 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 963 (1939). — [3]) Ztschrft. f. Infektionskrankh., parasit. Krankh. Hyg. Haustiere **54**, 87 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 1887 (1939). — [4]) Problems Nutrit. (russ.) **8**, 46 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 261 (1939). — [5]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **21**, 688 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 2694 (1939).

Es beruht darauf, daß die Mengen der flüchtigen Säuren (Ameisensäure, Essigsäure) mit der Zersetzung zunehmen und durch höhere Homologe vermehrt werden. Von 50 *g* Fisch stellt man einen Wasserauszug her, klärt mit Phosphorwolframsäure und unterwirft der Destillation.

Eine Zusammenstellung einfacher Untersuchungsverfahren für Fleischbrühwürfel gibt J. Peltzer[1]). Zur Gesamtkreatininbestimmung empfiehlt der Verfasser folgendes vereinfachtes Verfahren. In einem hohen, bei 100 *ccm* mit einer Marke versehenen 150 *ccm*-Becherglas löst man 10 *g* Substanz in wenig Wasser, füllt bei fettarmen Würfeln zur 100 *ccm*-Marke, bei fettreichen Stoffen so weit auf, daß der untere Rand der Fettschicht die Marke gerade erreicht. Man läßt die Fettschicht erstarren und entnimmt der wäßrigen Lösung 20 *ccm*, klärt diese in einem 100 *ccm*-Kölbchen mit 20 *ccm* dialysierter Eisenlösung, die man auf etwa 50 *ccm* verdünnt hat, durch Zusatz kleiner Anteile dieser Lösung und rotierendes Schwenken. Alsdann füllt man auf 100 *ccm* auf, filtriert durch ein Faltenfilter und dampft 20 *ccm* der klaren Lösung mit 2 *ccm* n-Salzsäure zur Trockne. Darauf nimmt man noch warm mit 4 *ccm* Wasser auf, setzt 2 *ccm* 10%ige Natronlauge und 4 *ccm* gesättigte Pikrinsäurelösung zu. Nach 5 Min. füllt man in einem 100 *ccm*-Kölbchen auf die Marke auf. Diese Lösung wird entweder gegen eine 8 *mm*-Schicht 0,5 n-Kaliumdichromatlösung colorimetriert oder stufenphotometrisch gemessen. Beim Dichromatvergleich ergibt sich der Kreatiningehalt aus der Gleichung: $\frac{4}{a} = \%$ Kreatinin, in der a der Schichthöhe der untersuchten Lösung bei Farbgleichheit mit 8 *mm* 0,5 n-Dichromatlösung entspricht. Zur Kochsalzbestimmung werden 10 *ccm* des geklärten Filtrates nach Volhard titriert. Zur Fettbestimmung werden 2,5 *g* Substanz in einem Cellophanblättchen schmal eingewickelt in ein mit 8 *ccm* Gerber-Schwefelsäure und 1 *ccm* Amylalkohol beschicktes Gerber-Butyrometer gebracht und mit Wasser bis zur Krümmung des Butyrometers aufgefüllt; darauf schüttelt man, bis alles gelöst ist, zentrifugiert 5—8 Min. und liest dann ab. Der abgelesene Fettgehalt, mit 4,4 multipliziert, ergibt den Fettgehalt des Würfels. Die Aminosäurestickstoffbestimmung führt der Verfasser in Anlehnung an die Verfahren von L. Grünhut[2]) bzw. S. P. L. Sørensen[2]), sowie J. König und J. Großfeld[3]) aus.

Auch H. Beier[4]) befaßt sich mit der Untersuchung von Fleischbrüherzeugnissen. Der Verfasser gibt je eine Arbeitsvorschrift für die Kreatininbestimmung, die Stickstoffbestimmung und die Speisesalzbestimmung. Als Ausgangslösung dient eine Auflösung von 10 *g* Substanz in 50 *ccm* heißem Wasser, die man nach dem Erkalten und Erstarren des Fettes auf 100 *ccm* wäßriger Lösung auffüllt und filtriert. Zur Kreatininbestimmung werden 25 *ccm* der filtrierten Ausgangslösung mit 10 *ccm* 0,1 n-Salzsäure innerhalb 2 Stdn. auf dem Wasserbad eingedampft. Der

[1]) Deutsche Lebensm.-Rdsch. 1939, S. 73. — [2]) Vgl. diese Ztschrft **63**, 475 (1923). — [3]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **27**, 508 (1914). — [4]) Mitteil. Ver. deutsch. Lebensm.-Chemiker Nr. 2, 21 (1939).

Rückstand wird mit Wasser in einen 50 *ccm*-Kolben übergeführt, mit 10 *ccm* 0,1 n-Salzsäure und 2,5—3 *ccm* 10%iger Natriumwolframatlösung geklärt, temperiert und aufgefüllt. 10 *ccm* des Filtrates werden in einem 250 *ccm*-Kolben mit 10%iger Natronlauge neutralisiert (etwa 1,5 *ccm*) und mit weiteren 5 *ccm* 10%iger Natronlauge alkalisiert. Man gibt dann 10 *ccm* kaltgesättigte Pikrinsäurelösung zu und füllt nach 5 Min. auf. Die Lösung wird stufenphotometrisch gegen eine Lösung von 10 *ccm* Pikrinsäurelösung in 250 *ccm* Wasser mit dem Filter S 50 gemessen. Der Berechnung des Kreatiningehaltes legt der Verfasser folgende Tabelle zugrunde.

% Kreatinin in *mg*	Lichtdurchlässigkeit	Extinktion bei 5 *mm*
200	56	0,252
300	45	0,347
400	34,5	0,462
500	27	0,569
600	21,5	0,668
700	16,5	0,783

Zur Verkürzung der Stickstoffbestimmung verwendet der Verfasser obige Ausgangslösung, als Katalysator metallisches Selen. Das gebildete Ammoniak wird in 4%iger Borsäurelösung aufgefangen; in dieser Lösung wird das Ammoniak direkt gegen Methylorange titriert. Im einzelnen verwendet der Verfasser 20 *ccm* Filtrat, 10 *ccm* konz. Schwefelsäure und eine Messerspitze Selen. Nach der Verbrennung gibt man 150 *ccm* Wasser, einige Zinkgranalien und 30 *ccm* 50%ige Natronlauge zu und destilliert in eine Vorlage von 25 *ccm* 4%iger Borsäurelösung. In dieser titriert man das Ammoniak gegen Methylorange mittels 0,5 n-Salzsäure (verbrauchte Kubikzentimeter Salzsäure mal 0,35 = % N). Das Kochsalz wird, gleichfalls in der Ausgangslösung, nach Volhard titriert. Auch zum Nachweis von Teerfarbstoff wird die Ausgangslösung verwendet. Man färbt in üblicher Weise auf Wollfäden unter Benutzung von Kaliumbisulfat als Beize. R. Strohecker.

Bestimmung von Kupfer und sonstigen Metallen. Mit der Kupferbestimmung in Farbstoffen, die zum Färben von Lebensmitteln Verwendung finden, haben sich T. Macara und S. G. Clifford[1]) befaßt. Die Substanz wird zunächst auf nassem Weg zerstört. Das saure, Alkohol und Wasser enthaltende Filtrat der Bleisulfatfällung wird auf 100 *ccm* gebracht. Ein aliquoter Teil wird in einem 100 *ccm*-Meßzylinder mit 5 *ccm* 10%iger Ammoniumcitratlösung versetzt. Man neutralisiert dann mit Ammoniak, gibt einen Überschuß von 2 *ccm* Ammoniak (D 0,880) und 1 *ccm* einer 5%igen Lösung von Gummi arabicum zu. Man kühlt und füllt auf 100 *ccm* auf. In gleicher Weise bereitet man Vergleichslösungen. Alle Lösungen müssen wasserklar sein. Zu jedem Glas gibt man nun 2 *ccm* Natriumdiäthyldithiocarbamatlösung (0,1%ig). Nebenher läuft ein Blindversuch. Testlösung und Vergleichslösungen werden dann colorimetriert. Ist die saure alkoholische Lösung trübe oder enthält sie nennenswerte

[1]) Analyst 64, 339 (1939).

Mengen Eisen, so verfährt man wie folgt: Ein aliquoter Teil der sauren alkoholischen Lösung wird mit Ammoniak neutralisiert und mit einem Überschuß von 5 *ccm* versetzt. Man filtriert durch ein Faltenfilter, löst den Rückstand nochmals in Salzsäure [1 Teil konz. Salzsäure (D 1,16) und 3 Teile destilliertes Wasser], verdünnt mit Wasser, fällt wieder mit Ammoniak, vereinigt die ammoniakalischen Filtrate und bringt sie auf 100 *ccm*. Die weitere Behandlung geschieht wie oben.

Zur orientierenden Bestimmung von Kupfer in Nahrungsmitteln bringt man nach W. S. Fedorowa[1]) 1 Tropfen der zu untersuchenden Lösung auf ein Papier, das man mit einer 0,1 n-Lösung von KaliumnatriumeisenII-cyanid [$K_2Na_2Fe(CN)_6$] getränkt hat. Das Salz stellt man aus KaliumeisenIII-cyanid und Natriumthiosulfat her. Mit Hilfe der Farbintensität kann man unter Heranziehung von Standardlösungen auf die Menge des vorhandenen Kupfers schließen.

Zur Bestimmung von Metallbeimengungen in Nahrungsmitteln empfiehlt G. W. Stepanow[2]) folgendes Verfahren: 100—200 *g* Substanz werden mit der dreifachen Menge Wasser und 50 *ccm* Natronlauge (1:1) 90 Min. gekocht. Der Rückstand wird ausgewaschen, getrocknet und das Metall herausgeholt und untersucht.

N. D. Podobed und F. A. Tschigirinskaja[3]) empfehlen folgende Methode zur Bestimmung von Zinn in Nahrungsmitteln. 10 bis 20 *g* Substanz werden mit 80 *ccm* Schwefelsäure (1:1) bis zum Auftreten weißer Dämpfe eingeengt. Nach Abkühlung setzt man 5—10 *ccm* Wasserstoffsuperoxyd zu und erhitzt wieder. Man fährt mit dem Zusatz fort, bis alle organische Substanz zerstört ist. Danach verdünnt man mit Wasser, setzt 15 *g* Oxalsäure zu und kocht 10 Min. Hierauf setzt man 6 *g* Hydroxylaminchlorhydrat zu und elektrolysiert 40 Min. bei etwa 70°. Das ausgeschiedene Zinn wird gewaschen, getrocknet und gewogen. Die Fehlergrenze beträgt 10 *mg* auf 1 *kg* Substanz. Die Gesamtanalyse dauert 3—5 Stdn. R. Strohecker.

Prüfung auf Geliermittel. Mit dem Nachweis der Tylosen hat sich E. Letzig[4]) befaßt. Der Gehalt an wasserlöslichen Tylosen wird mit Hilfe der Tanninfällung ermittelt, und zwar in folgender Weise: Man setzt eine genau bekannte Tanninmenge zu, filtriert und bestimmt im Filtrat die verbliebene Tanninmenge mit Hilfe der bei Wein üblichen Gerbstoffbestimmung, die sich der Permanganattitration und des Indigos als Indikator bedient. Zieht man die erhaltene Tanninmenge von der zugesetzten ab, so erhält man die in der Adsorptionsverbindung vorliegende Tanninmenge. Diesen Betrag braucht man nur von der Menge der Adsorptionsverbindung abzuziehen, um den Tylosegehalt zu ermitteln. Liegen schon anfänglich reduzierende Stoffe vor, so ist der Permanganatverbrauch der Lösung vor Zugabe des Tannins in Rechnung zu stellen.

[1]) Problems Nutrit. (russ.) 8, 43 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 260 (1939). — [2]) Problems Nutrit. (russ.) 7, 152 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 963 (1939). — [3]) Problems Nutrit. (russ.) 7, 142 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 554 (1939). — [4]) Vorratspflege u. Lebensmittelforsch. 1, 362 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 838 (1939).

In qualitativer Hinsicht ist folgendes Verhalten der Tylosen charakteristisch: Beim Erhitzen trüben sich im Gegensatz zu anderen Verdickungsmitteln die Tyloselösungen, bei höheren Konzentrationen flocken sie aus. Während Traganth-, Carrageen- und Pektinlösungen auf geringen Säure- oder Laugezusatz einen Viscositätsabfall zeigen, ist dies bei Tylosen nicht der Fall.

A. Asija[1]) hat folgende Gelierprobe zur Bestimmung der Gelierfähigkeit von Fruchtpüree ausgearbeitet: 70 *g* Apfelpüree werden mit 100 *g* Zucker gut gemischt und dann in Blechzylinder gegossen; nach dem Stehenlassen wird die Zerreißfestigkeit bestimmt. Bei Aprikosen- und Pflaumenpüree nimmt man auf 100 *g* Zucker gleichfalls 70 *g* Substanz. Zur Pektinbestimmung erhitzt man 100 *g* Püree mit 100 *ccm* kochendem Wasser 30 Min. lang auf dem Wasserbad und filtriert. Zu 5 *ccm* des Filtrates gibt man 15 *ccm* Alkohol und wägt den Niederschlag. 1 *g* Niederschlag entspricht 0,39 bis 0,40% Pektin.

R. Strohecker.

Mit dem Nachweis von Amaranth in Getränken und seiner Bestimmung in Gegenwart natürlicher Anthocyanfarbstoffe haben sich I. S. Roismann und S. G. Pochess[2]) befaßt. Teerfarbstoff ist nachgewiesen, wenn 1. nach dem Kochen mit 0,2—0,3 *g* Quecksilberoxyd ein gefärbtes Filtrat hinterbleibt, 2. mit basischem Bleiacetat ein rosa Niederschlag entsteht, 3. der salzsaure Amylalkoholauszug gefärbt ist, 4. weiße Fäden sich in üblicher Weise auffärben lassen und die Farbe nach Ammoniakbehandlung in Rot übergeht. Zum Amaranthnachweis werden 10—20 *ccm* Substanz mit gleicher Menge Aluminiumhydroxydsuspension 2—3 Min. gekocht. Amaranth liegt vor, wenn 1%ige Kupferlösung eine Gelbfärbung, Natriumsulfat und Bariumchlorid eine Rotfärbung hervorrufen, wenn ferner ein weißer Niederschlag in gefärbter Flüssigkeit nach Zusatz von Kochsalz und Silbernitrat bzw. Zinksulfat und schwefelwasserstoffhaltigem Wasser entsteht. Amaranth liegt ferner vor, wenn Aceton- und Alkoholauszüge nach Sättigung mit Ammoniumsulfat eine Rotfärbung zeigen und schließlich, wenn der Acetonauszug des mit Kochsalz gesättigten Filtrates farblos ist. R. Strohecker.

Eine neue Arbeitsweise für die gewichtsanalytische Bestimmung von Solanin in Kartoffeln beschreibt W. Lepper[3]). 1 *kg* Kartoffeln wird zerrieben. 300 *g* des Breies werden mit 350 *ccm* Wasser und 25 *ccm* 20%iger Citronensäurelösung 1 Stde. lang behandelt; das Gemisch wird filtriert. 250 *ccm* des Filtrats werden zum Sieden erhitzt, man läßt ½ Stde. erkalten, filtriert und erhitzt 200 *ccm* dieses Filtrates mit 20 *ccm* Citronensäurelösung zum Sieden. Unter Umrühren mit einem Glasstab fällt man dann das Solanin mit 25 *ccm* 20%iger Ammoniaklösung. Man filtriert die heiße Lösung und wäscht aus. Man reinigt den Niederschlag, indem man ihn in

[1]) Konserven-, Obst- u. Gemüse-Ind. (russ.) (1938) Nr. 4, 32; durch Chem. Zentrbl. 110, I, 1887 (1939). — [2]) Problems Nutrit. (russ.) 7, Nr. 3, 140 (1938); durch Chem. Zentrbl. 110, I. 5072 (1939). — [3]) Vorratspflege u. Lebensmittelforsch. 1, 599 (1938); durch Chem. Zentrbl. 110, I, 2327 (1939).

dem vorher benutzten Becherglas mit 10 *ccm* Citronensäurelösung und 40 *ccm* Wasser behandelt, filtriert und wäscht bis zu 200 *ccm* Filtrat mit Wasser nach. Man fällt dann wieder mit 10 *ccm* Ammoniaklösung, wäscht 4mal mit 1%iger Ammoniaklösung aus, trocknet 2 Stdn. bei 110°, wägt und trocknet nochmals 1 Stde. zur Kontrolle. R. Strohecker.

Den Zuckergehalt in Schokoladen ermittelt G. Scotti[1]) refraktometrisch. 20 *g* Schokolade werden mit 100 *ccm* Wasser ausgezogen; man klärt dann mit 1 *g* Bleiacetat und refraktometriert das Filtrat. Korrektionen für den Bleiüberschuß, der titrimetrisch ermittelt wird, und für die Kakaosubstanz sind anzubringen. Die reduzierenden Zucker werden gegen Fehlingsche Lösung bestimmt nach Entbleiung mittels Kaliumoxalats. R. Strohecker.

Untersuchung von Kaffee und Tee. Zur Bestimmung von Coffein im Kaffee werden nach G. Scotti[2]) 4 *g* des pulverisierten, gebrannten Kaffees mit 4 *g* Kalk und 30—40 *ccm* Wasser im 100 *ccm*-Meßkölbchen gekocht. Nach $^1/_4$ Stde. klärt man durch Zusatz von 2 *g* Aluminiumacetat und füllt nach dem Abkühlen auf. 50 *ccm* des Filtrates (= 2 *g* Kaffee) werden auf 10 *ccm* eingeengt; man versetzt dann mit 10%iger Permanganatlösung (20 *ccm*) bis zur bleibenden Rötung und läßt 1 Stde. stehen. Dann entfärbt man mit Wasserstoffsuperoxyd und füllt auf 100 *ccm* auf. 50 *ccm* des Filtrates werden eingedampft. Der Rückstand wird mit 100 *ccm* Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen, die Lösung filtriert und verdampft. Nach 1stündigem Trocknen bei 100° wird gewogen.

Bei der Coffeinbestimmung in Tee verfährt man nach G. Scotti[3]) in ähnlicher Weise, nur verwendet man 2 *g* Tee, 2 *g* Kalk und 5%ige Permanganatlösung. R. Strohecker.

Die Schnellbestimmung der Endvergärung hat K. Silbereisen[4]) für Bierwürze wie folgt geändert: 200 *ccm* Würze, 32 *g* abgepreßte Hefe und 2 Tropfen Gärfett werden in einem Maischbecher bei 20° 4½—5 Stdn. gerührt. Danach wird filtriert und im Filtrat der Extrakt der endvergorenen Würze mittels Spindel oder mittels Pyknometers bestimmt. R. Strohecker.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

L. Hänel.

Farben und Lacke. Zur Frage der Analyse von Öllackfarben haben A. Ruff und A. Krynicki[5]) Untersuchungen angestellt, deren Ergebnis das im folgenden beschriebene Verfahren zur Trennung von Pigment und Bindemittel in benzin-, terpentin- und benzollöslichen

[1]) Confection. Produkt. **4**, 428 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 839 (1939). — [2]) Boll. chim. farmac. **77**, 403 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 839 (1939). — [3]) Boll. chim. farmac. **77**, 444 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 839 (1939). — [4]) Wochenschrft. f. Brauerei **56**, 73 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 3813 (1939). — [5]) Przemysl. Chem. **22**, 110 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 1263 (1939).

Glyptalemaillen sowie Email- und Ölfarben ist. Je 100 *g* der Proben werden zuerst mit 50 *g* eines Verdünnungsmittels, das aus 30% Butylacetat und 70% Benzol besteht, und dann mit 50 *g* eines anderen Verdünnungsmittels versetzt. Das zweite Verdünnungsmittel wird aus dem ersten gewonnen, indem man 25% Nitrocellulose in 75% des Verdünnungsmittels löst. Je nach der Löslichkeit der Farbe vermengt man die so erhaltene Lösung mit einem Gemisch von Benzin-Benzol oder mit reinem Benzol bis zur Verdrängung der Nitrocellulose, filtriert dann ab, wäscht den Rückstand mit Benzol und Äther und trocknet ihn bei 70—80°. Das Filtrat dampft man ein und untersucht den Rückstand nach bekannten Verfahren auf den Öl- und Harzgehalt.

Ein einfacher Nachweis von Ketonharzen besteht darin, daß man auf die Probe zuerst wasserfreie Essigsäure und dann Schwefelsäure auftropfen läßt und schließlich das Ganze mit Wasser versetzt. Bei Gegenwart von Ketonharzen verschwindet die rote Farbe nach dem Verdünnen nicht.

Die Härte von Ölfarben-, Öllack- und Celluloselackfilmen prüfen R. C. Parker, A. Inst und F. J. Siddle[1]) unter Verwendung einer Wolframstahlnadel mit kugeligem Ende von 0,2 *mm* Durchmesser als Ritzwerkzeug. Sie ermitteln die Ritzhärte, die Eindringungshärte und die Pendelschwingungshärte an eingebrannten Filmen aus härtbaren Alkydharzen und ölarmen, mit trocknenden Ölen modifizierten Alkydharzen. Beim Ritzhärtetest bildet die Belastung, die zur Durchdringung der Oberfläche führt, ein Maß für die Kratzfestigkeit des Anstrichfilms. Der Schwingungstest hingegen ist ein Maß für die Widerstandsfähigkeit gegen Schmutzansatz. Der Eindringungstest beschränkt sich auf die Messung der Veränderung gewisser physikalischer Filmeigenschaften.

Die fluorometrische Bestimmung des Säure- und Verseifungswertes von Lacken ist Gegenstand einer Untersuchung von N. N. Murty und H. K. Sen[2]). Dunkel gefärbte Lacke, besonders solche vom Typ der Burma-Lacke, und verseifte Lösungen ätherlöslicher Harze können nur potentiometrisch titriert werden, da der Endpunkt der Titrationen mit Thymolblau als Indikator nur schwer zu erkennen ist. Bestimmt man den Endpunkt der Titration im Quecksilberlicht, das durch ein Wood-Filter selektiv filtriert worden ist, so ist bei hellen Lacken ein deutlicher Umschlag der Fluorescenzfarbe von Orangerot nach Grün zu erkennen. Burma- und Siam-Lacke überdecken aber auch bei dieser Arbeitsweise durch ihre tiefe Eigenfarbe die Fluorescenzfarbe.

Zur Bestimmung des Endpunktes bei der Titration von dunkel gefärbten, gebleichten und mit Aktivkohle entfärbten Lacken werden deshalb α-Naphthol und besonders sein Isomeres, das β-Naphthol, als Fluorescenzindikatoren vorgeschlagen. Der Farbwechsel bei β-Naphthol erfolgt von Grün nach Violett. Der Umschlagspunkt ist sehr scharf,

[1]) Journ. Oil Colour Chem. Assoc. **21**, 363 (1938); durch Chem Zentrbl. **110**, I, 1665 (1939). — [2]) Analyst **63**, 181 (1938).

nur im Bereich von 0,05—0,1 *ccm* einer 0,1 n-Kalilauge tritt eine aschgraue Fluorescenzfarbe auf. Für sehr stark verfärbte Lacke genügt im allgemeinen der Zusatz von 1 *ccm* alkoholischer 1%iger β-Naphtholl-lösung als Indikator. Für hellere und gebleichte Lacke ist entsprechend weniger β-Naphthol notwendig. Die Titrationen werden im verdunkelten Raum in dünnwandigen Pyrexglas- oder Quarzgefäßen ausgeführt. Im allgemeinen stimmen die Ergebnisse der fluorometrischen Titration mit β-Naphthol als Indikator gut mit den potentiometrisch ermittelten Werten überein. Nur bei ungewöhnlich dunklen Lacken sind die Ergebnisse der Fluorescenzanalyse um 2—3% höher.

Über die Anwendung von Chinhydron- und Antimonelektroden für die potentiometrische Titration von Harzlösungen haben N. M. Murty, H. Weinberger und H. Gardner[1]) Versuche angestellt. Sie finden es zweckmäßig, bei potentiometrischen Titrationen nach der Methode von H. Seltz und D. S. McKinney[2]) die Wasserstoffelektrode durch eine solche aus Gold zu ersetzen, die sich in einer alkoholischen Lösung von Lithiumchlorid mit etwas Chinhydron befindet. Für die Analyse schwefelhaltiger Schellacke wird die Anwendung der Antimonelektrode vorgeschlagen.

In einer Arbeit über die betriebstechnische Prüfung von Farben und Lacken gibt E. W. Plowman[3]) an, daß sich die Kontrollprüfungen von Klarlacken auf Helligkeit, Klarheit, den Gehalt an nicht flüchtigen Bestandteilen, die Säurezahl, den Trockenstoffgehalt, die Trockenzeit, Härte, Stabilität, Haltbarkeit und Verarbeitungsfähigkeit sowie auf die Resistenz gegen Sonderbeanspruchungen zu erstrecken haben. Filme werden durch einfaches Ausgießen auf Glas erzeugt und müssen mit Standardmustern verglichen werden. Die Prüfung von Anstrichfarben und pigmentierten Produkten muß im Hinblick auf den Farbton, die Haltbarkeit, die Verarbeitungsfähigkeit, die Deckfähigkeit, den Glanzgrad, die Filmhärte, die Trockenzeit, die Viscosität und das spezifische Gewicht erfolgen. Trockenzeit und Härte sowie die Ausgiebigkeit und die Deckfähigkeit werden an Aufstrichen auf Cellophan geprüft. Die Prüfdauer von lufttrocknenden Lacken ist von der Trockenzeit abhängig; bei ofentrocknenden Lacken beträgt sie 1—1½ Stdn.

Ein neues Gerät zur Messung der Streichfähigkeit von Anstrichstoffen, Salben u. dgl. hat K. Würth[4]) konstruiert. Die Konsistenz von Farben und Lacken läßt sich nicht als Maßstab für ihre Streichfähigkeit gebrauchen; auch Geräte, die zur Messung der Streichfähigkeit von Schmiermitteln verwendet werden, lassen sich für Anstrichstoffe wegen des Gehaltes an flüchtigen Verdünnungsmitteln nur selten anwenden. Eine weitere Schwierigkeit, den Vorgang des Anstreichens messend zu verfolgen, liegt darin, daß es sich dabei nicht um ein gleichmäßiges Gleiten, sondern auch um eine Änderung der Streichrichtung

[1]) Indian Lac Res. Inst., Bl. Nr. **25**, 1 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3534 (1937). — [2]) Ind. Eng. Chem. **20**, 542 (1928); vgl. diese Ztschrft. **85**, 74 (1931). — [3]) Oil Colour Trades Journ. **93**, 1245 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 191 (1938). — [4]) Chem. Ztg. **61**, 928 (1937).

und um ein Abheben des Pinsels von der Fläche handelt. Um allen diesen Anforderungen möglichst gerecht zu werden, wurde ein Prüfgerät entwickelt, bei dem das Antriebspendel vom Streichpendel getrennt ist. Die Pinselhaltevorrichtung ist so gestaltet, daß handelsübliche Pinsel verwendet werden können; die Anstrichfläche ist auswechselbar. Für gewöhnlich wird dafür Pergamentpapier benutzt; in besonderen Fällen können rauhe oder präparierte Papiere und Leinwand verwendet werden. Weiterhin ist die Anstrichfläche dadurch heizbar gemacht worden, daß man als Träger der Streichfläche einen geschlossenen Behälter wählt, der mit einer Flüssigkeit gewünschter Temperatur gefüllt ist. Zur Ausführung der Messung wird der Pinsel in die Haltevorrichtung locker eingesetzt und, nachdem er sich durch sein eigenes Gewicht auf die Unterlage aufgedrückt hat, festgeschraubt. Dann schiebt man unter den Träger der Streichfläche eine Unterlage, deren Dicke große Bedeutung zukommt. Mit einem Pinsel oder Spatel verteilt man den zu prüfenden Anstrichstoff gleichmäßig auf dem Papier, hebt das Antriebspendel bis zum Anschlag hoch und mißt mit der Stoppuhr eine Schwingung. Um festzustellen, ob und in welchem Maß der Anstrichstoff anzieht, wird die Messung nach einem bestimmten Zeitraum wiederholt. Bei Lacken zeigt sich meist schon nach 1 Min. ein meßbarer Unterschied. Das Gerät gibt brauchbare Aufschlüsse über die Streichfähigkeit von Farben und Lacken und läßt aus Zahl und Entfernung der Kehren voneinander den Schwingungsweg berechnen und daraus eine Meßzahl ermitteln, die aber nicht genauer sein kann als die Zeit. Eine Fehlerquelle der Methode liegt in den Unterschieden der Pinsel sowie darin, daß der Streichvorgang im Gerät nicht ganz demjenigen der Praxis entspricht.

Über den Aufbau und die Prüfung der Heeresfarben macht G. Schröder[1]) Mitteilungen. Er geht auf die Zusammensetzung der verschiedenen Farben für Außenanstriche des Heeresbedarfes ein und beschreibt dann die angewendeten Prüfverfahren. Die Wetterfestigkeit der Anstriche wird sowohl am Grundanstrich als auch am Überzug bestimmt. Zu diesem Zweck werden beide Anstrichstoffe getrennt in einer etwa handwerklichen Schichtdicke auf zwei Glasplatten aufgetragen und beurteilt. Der Grundanstrich muß nach 4 Stdn. staubtrocken und nach 6 Stdn. überstreichfähig sein. Der Überzug muß ebenfalls nach 4 Stdn. staubtrocken sein; eine Zeit, innerhalb deren er völlig durchgetrocknet sein muß, wird nicht vorgeschrieben. Auf eine dritte Glasplatte wird das ganze Farbsystem aufgetragen und ebenso wie die beiden getrennten Anstriche einer künstlichen Alterung unterworfen. Nach 3stündiger Erwärmung auf 105° dürfen die drei Proben keine merkliche Veränderung zeigen. Die Farbfilme müssen auf der Glasplatte festhaften und dürfen sich mit einem zu diesem Zweck konstruierten Schneidemesser nur schwer von dem Glas lösen lassen. Sehr wesentlich ist, daß die Filme nicht versprödet sind. Ein guter, lebensfähiger und haltbarer Film muß nach der Alterung als Rolle von 2 *cm* Breite und mehreren Zentimetern Länge von der Glasplatte abgelöst und, ohne zu zerbröckeln,

[1]) Farben-Chemiker **10**, 93 (1939).

wieder zurückgerollt werden können. Durch diese Forderungen ist nicht nur der Beweis einer guten Haftfestigkeit, sondern auch die Verwendung hochwertiger Phthalatharze bewiesen. Streckmittel, wie Hartharze der Colophonium- oder Cumaronreihe, können bei befriedigendem Ausfall der Prüfung nicht verwendet worden sein.

Zur Untersuchung der Schlagfestigkeit der Anstriche werden kleine Stahlschlagkörper mit dem Farbsystem gestrichen und zum Teil im Ofen bei 105° in 3 Stdn. gealtert, während ein anderer Teil der Schlagkörper 48 Stdn. an der Luft liegen bleibt. Die Schlagfestigkeit wird durch leichtes Aneinanderschlagen der beiden Stahlkörper ermittelt, wobei sich am gealterten Anstrichsystem keine Ringe erkennen lassen dürfen, die anzeigen, daß der Anstrich von der Grundlage abplatzt. Das luftgetrocknete System muß innerhalb 48 Stdn. so hart geworden sein, daß nach dem Schlage keine Verschiebung der Farbschicht zu bemerken ist.

Diese Prüfung läßt neben anderen Eigenschaften der Farben vor allem erkennen, ob sie viel Schwerspat enthalten, da dieser den Anstrichstoffen zwar einen großen Halt gibt, der bei der Schnittprobe sich möglicherweise als vorteilhaft erweist, während er bei der Schlagprobe Kreise oder Risse an den Schlagstellen hervorruft, was auf große Sprödigkeit der Filme schließen läßt.

Anschließend wird eine Prüfung der Anstrichmittel auf Messingblechen ausgeführt, da diese Legierung die besondere Eigenart zeigt, alle Anstriche auszumagern. Diese Erscheinung ist möglicherweise auf die Porosität des Messings zurückzuführen; da die Versprödung auf reinem Zinkblech noch stärker auftritt, wird jedoch eine Peroxydbildung als Ursache für wahrscheinlicher gehalten. Nach einer Alterung von ebenfalls 3 Stdn. bei 105° dürfen die Anstriche auf einem 0,15 *mm* dicken Messingstreifen nach einer sechsmaligen Biegung um einen Dorn von etwa 10 *mm* mit einem Biegungswinkel von 90° nicht abplatzen und bei 190facher Vergrößerung keine Risse aufweisen.

Zur Prüfung der Scheuerfestigkeit wird auf Glasplatten von 130 × 180 *mm* der Anstrich aufgebracht und nach der Lufttrocknung mit einem 2 *kg* schweren, auf der Unterseite mit Schleifpapier Nr. 1504/0 bespannten Schleifklotz bei genügender Wasserzufuhr beansprucht. Nach 12 Hin- und Hergängen darf der Anstrich nicht durchgeschliffen sein. Im Ofen gealterte Anstriche müssen 15 Schleifgänge ertragen.

Über die Anwendung des Registrierphotometers in der Druckfarbenindustrie berichtet C. E. Foss[1]). Um die opaken und die durchlässigen Komponenten einer Farbe zu trennen, trägt man den Farbfilm auf eine weiße sowie auf eine schwarze Glasplatte auf und mißt für beide Fälle die Reflexionskurve.

Eine Anmerkung zur Bestimmung der Dichte von Druckfarben machen J. A. V. Fairbrother und R. G. W. Croney[2]). Sie

[1]) Journ. opt. Soc. America **28**, 386 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 190 (1939). — [2]) Americ. Ink Maker **16**, 18 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 3843 (1938).

drücken ein tariertes Glasrohr von 4 *cm* lichter Weite und 4 *cm* Länge senkrecht in die Farbpaste ein, ohne daß die Bildung von Luftblasen erfolgt. Nach Füllung des Rohres wird dieses herausgezogen, abgewischt und die Länge der Farbsäule ausgemessen. Die Dichte ist dann:

$$D = (G_2 - G_1)/r^2L,$$

wobei G_2 das Gewicht des gefüllten Rohres, G_1 das Gewicht des leeren Rohres, L die Länge der Farbsäule und r der Radius ist. Die Genauigkeit der Bestimmung beträgt etwa 3%.

Die neuzeitliche Meßmethodik auf dem Gebiet der Weißpigmente stellt E. A. Becker[1]) im Zusammenhang dar. Unter den Messungen am trockenen Pigment sind die Helligkeits- und Feinheitsbestimmungen die wichtigsten. Die photometrische Methode mit subjektiver Beobachtung wird langsam durch die moderne photoelektrische Methode verdrängt. Die Feinheitsbestimmungen werden nach vier grundsätzlich verschiedenen Methoden ausgeführt: Die Schlämmung des Pigments über ein feinmaschiges Sieb, die mikroskopische Messung einzelner Teilchen mit dem Okularmikrometer, die Teilchenzählung in der Thomakammer und die Sedimentationsmethode. Weiterhin spielen eine Rolle: Die Bestimmung des spezifischen Gewichts und des Stampfvolumens, die p_H-Messung, die Mikrophotographie der Weißpigmente und ihre Fluorescenzfarbe. Die Messungen an Pasten und streichfertigen Farben setzen eine einwandfreie Dispergierung des Pigments im Bindemittel voraus. Den Bindemittelbedarf zur Paste und den Bindemittelbedarf zur Streichfähigkeit eines Weißpigments bestimmt man nach der Ölzahl; sie läuft parallel zur Konsistenzmessung. Die wichtigsten Untersuchungen am pigmentierten Farbfilm beziehen sich auf Ritzhärte, Elastizität, Haftfestigkeit, Glanz, Filmdicke und Vergilbung. Versuche, die Wetterbeständigkeit messend zu verfolgen, sind bisher nicht von Erfolg begleitet gewesen. Die Kurzprüfung mit künstlichen Bewitterungsanlagen haben nicht die Ergebnisse gezeitigt, die man sich versprochen hatte. Nach wie vor bleibt die natürliche Dauerbewitterung unerläßlich.

Ein Beitrag zur elektrometrischen Analyse von Schwefelfarbstoffbädern liegt von L. I. Belenki, I. I. Ssokolow und M. Je. Kasanskaja[2]) vor. Bei der potentiometrischen Titration von Sulfid und Thiosulfat mit Jod erhält man die gleichen Resultate wie bei der Titration in Gegenwart von Stärke als Indikator. Die Kurven der potentiometrischen Titration von Sulfid-Thiosulfat-Gemischen weisen zwei Sprünge auf, die den beiden Komponenten entsprechen. Es zeigt sich, daß mit Ausnahme von freiem Alkali die Verunreinigungen technischer Salze ohne Einfluß auf die Genauigkeit der Titrationen sind. Der Einfluß von Alkalien auf die Analysenresultate ist jedoch recht erheblich, und zwar wird die titrierbare Sulfidmenge in Gegenwart von Alkali erhöht. Um den Fehler zu vermeiden, neutralisiert man das Alkali vor der Titration mit Natriumhydrogencarbonat. Im allgemeinen verlaufen die potentiometrischen Titrationen der Leukolösungen von Schwefelfarbstoffen

[1]) Angew. Chem. **51**, 418 (1938). — [2]) Baumwoll-Ind. (russ.) **7**, Nr. 10, 32 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 771 (1938).

ebenso wie die Titrationen von Sulfid und Thiosulfat ohne Farbstoff. Der Endpunkt der Titration entspricht aber in Gegenwart von Farbstoffen nicht nur dem Thiosulfat, da ein Teil des Jodes durch Adsorption und Oxydation der Farbstoffe verbraucht wird. Dieser Jodverbrauch der Farbstoffe tritt auch dann ein, wenn sie durch Magnesiumsulfat niedergeschlagen sind. Eine gleichzeitige Sulfid- und Thiosulfatbestimmung im Färbebad kann demnach erst nach dem Fällen und Abfiltrieren der Farbstoffe erfolgen. Die Titration der Leukofarbstofflösungen mit Hypochlorit, Aktivin, Permanganat oder Wasserstoffsuperoxyd führte nicht zu befriedigenden Ergebnissen. Dagegen liefert die Titration von Sulfid und auch von Sulfid-Thiosulfat-Gemischen sowie des Schwefelfärbebades mit Silbernitrat unter Verwendung der Silber- oder Platinelektrode reproduzierbare Werte. Es ist auch möglich, mit dieser Methode in den Bädern Sulfidbestimmungen ohne Entfernen des Farbstoffes auszuführen, wobei auch Alkalien und Chlorsalze nicht störend wirken. Die Titration von Sulfid und von Sulfid + Thiosulfat mittels Quecksilberchlorids und der Quecksilberelektrode im alkalischen Medium gestattet die Sulfidbestimmung, aber nicht die des Thiosulfats. In Gegenwart der Farbstoffe verläuft die Titration mit der Quecksilberelektrode meist unregelmäßig, da sich zwischen dem Quecksilbersalz und dem Farbstoff anscheinend neue Verbindungen bilden. Vorteilhaft ist bei der Titration mit der Quecksilberelektrode die Möglichkeit, im stark alkalischen Medium zu arbeiten, und zwar können bis zu 26 *g* Natriumhydroxyd je Liter verwendet werden. Bei Abwesenheit von freiem Alkali gestattet die potentiometrische Titration der Leukofarbstofflösungen mittels Salzsäure und der Glaselektrode eine einwandfreie Sulfidbestimmung. Ist Alkali zugegen, so erhält man den Gesamtsäureverbrauch für Alkalien und Sulfid. Wird in der alkalischen Farbstofflösung nach der Neutralisation mit Natriumhydrogencarbonat nebeneinander die potentiometrische Titration mit Jod, mit Silbernitrat oder mit Quecksilberchlorid einerseits und mit Salzsäure und der Glaselektrode andererseits durchgeführt, so erhält man den Gehalt an Sulfid, Thiosulfat und freiem Alkali.

N. Bunzelman, A. Iljina, W. Schwedowa und G. Agibalowa[1]) haben eine Methode der quantitativen Bestimmung von 2, 5, 7-Naphthylamindisulfosäure (Amino-J-Säure) und 2, 6, 8-Naphthylamindisulfosäure (Amino-G-Säure) ausgearbeitet. Die Methode erlaubt es, das Herstellungsverfahren analytisch zu kontrollieren. Sie beruht auf der Fähigkeit der 2, 5, 7-Naphthylamindisulfosäure, mit einer Diazoniumverbindung unter bestimmten Aciditätsbedingungen zu kuppeln, während die 2, 6, 8-Naphthylamindisulfosäure lediglich eine unbeständige Diazoaminoverbindung bildet. Als geeignete Diazokomponente wird diazotiertes p-Nitroanilin vorgeschlagen. Zur Herstellung der Diazoniumlösung versetzt man 50 *ccm* einer 0,2 n-p-Nitroanilinlösung, die 7—7,5% Salzsäure enthält, unter guter

[1]) Ind. organ. Chem. (russ.) **14**, 86 (1937); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 2875 (1939).

Kühlung mit der vorher bestimmten Menge einer 0,5 n-Natriumnitritlösung. Nach 15—20 Min. verdünnt man die Lösung auf 250 *ccm*. Für die Analyse der technischen Amino-J-Säure-Paste werden 30 *g* derselben in 250 *ccm* Wasser gelöst und 25 *ccm* dieser Lösung zur Bestimmung des Gesamtgehaltes an Aminen mit weiteren 250 *ccm* Wasser verdünnt, dann mit 10 *ccm* Salzsäure (D 1,19) angesäuert und mit 0,1 n-Natriumnitritlösung diazotiert. 20 *ccm* der Amino-J-Säure-Lösung werden für die Kuppelung mit 100 *ccm* Wasser verdünnt, mit Soda und 5%iger Essigsäure neutralisiert und dann mit 5 *ccm* einer 80%igen Essigsäure und 30 *ccm* einer 20%igen Natriumacetatlösung versetzt und unter starker Kühlung mit der Diazoniumlösung vereinigt. Zu Beginn der Kuppelung setzt man der Lösung zum Aussalzen 10 *g* Natriumchlorid zu und salzt auch nach deren Ende nochmals mit 50—60 *g* Natriumchlorid aus. Ist in der Paste viel Amino-G-Säure zugegen, so setzt man vor der Kuppelung Salzsäure zu. Für einen Gehalt zwischen 20 und 50% der Säure werden 2 *ccm* Salzsäure (D 1,19) als ausreichend angegeben.

Über die p_H-Messungen in der Färberei unter Berücksichtigung der neuesten Fortschritte bei dieser Messung berichtet M. Déribéré[1]). Er beschreibt die Anwendungsmöglichkeit einiger neuer potentiometrischer Apparate wie z. B. die des „Cambridge-Potentiometers" und des Gerätes von Leeds und Northrup[2]). Ebenfalls gewürdigt wird das „Cito-Ionometer" nach W. Kordatzki[3]) und das „Pehari" der Hartmann und Braun A. G. Beschrieben wird ferner das „Differential-Ionometer Prolabo" nach F. Vlès und E. Vellinger[4]) sowie die Tellurelektrode nach J. Kasarnowsky, O. Tomiček und J. Feldmann[5]). Ein neuer colorimetrischer Apparat mit photoelektrischer Zelle ist das Gerät nach K. Allison[6]). Methoden, die mit Verdünnungen und Vergleichsstandardlösungen arbeiten, werden von J. McGray und A. Nicollet[7]) angegeben. Besonders eingehend beschrieben werden das „Ionoskrib" nach R. Dru[8]) und das „Folien-colorimeter" von P. Wulff[9]). L. Hänel.

Textilindustrie. Wichtige Fragen in der Textilprüfung behandelt H. J. Henning[10]). Es wird darauf hingewiesen, daß die in dem Normblatt DIN DVM 3801 festgelegte Vorschrift, nach der die zu untersuchenden Proben vor der Prüfung mit 65%iger relativer Luft-

---

[1]) Rev. gén. Teinture, Impress., Blanchiment, Apprêt **16**, 67 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 3537 (1938). — [2]) Leeds and Northrup Co. A. P. 1951395 (1934); übertragen von C. C. Coons. — [3]) D. R. P. 564468 (1930); vgl. diese Ztschrft. **98**, 38 (1934). — [4]) Chim. et Ind. **29**, 12. Congr. Prag, S. 218 (1933). — [5]) J. Kasarnowsky, Ztschrft. physik. Chem. (A) **109**, 287 (1924); Ztschrft. f. anorg. Chem. **128**, 17 und 33 (1928); O. Tomiček und F. Poupě, vgl. diese Ztschrft. **111**, 103 (1937/38); O. Tomiček und J. Feldmann, vgl. diese Ztschrft. **104**, 40 (1936). — [6]) A. P. 2063140 (1932). — [7]) Papier (Paris) **40**, 1021 (1937). — [8]) Vgl. diese Ztschrft. **111**, 109 (1937/38). — [9]) D. R. P. 405091 (1923); vgl. auch diese Ztschrft. **105**, 310 (1936). — [10]) Chem. Fabrik **11**, 124 (1938).

feuchtigkeit[1]) ins Gleichgewicht zu bringen sind, zur Erzielung vergleichbarer Ergebnisse nicht genügt. Es muß wegen der Hysterese der Wasseraufnahme bei allen Textilien die Richtung, in der die Angleichung erfolgt, berücksichtigt werden. Bei der Untersuchung der elastischen Eigenschaften ist neben dem Elastizitätsgrad noch die absolute Größe der elastischen Dehnung und darüber hinaus der Einfluß einer Vorbeanspruchung und des Zeitfaktors zu berücksichtigen. Die heute geltenden Normen für die Bewertung der Kräuselung der Einzelfasern reichen für die Zellwollen nicht mehr aus; eine Prüfung der Kräuselungsbeständigkeit ist unbedingt notwendig[2]). Die Messung der Quellung von Zellwollen nach der genormten Ausschleudermethode ist nur als Konventionsmaßnahme anzusehen und muß nach Möglichkeit durch ein anderes Verfahren ersetzt werden. Die Größe des Meßdruckes bei der Dickenmessung an Geweben oder Wirkwaren erfordert eine stärkere Beachtung als bisher, da bei verschiedenartigen Stoffen die Abhängigkeit der Dicke vom Meßdruck bei den besonders wichtigen, niedrigen Meßdrucken unterschiedlich ist. Die Normen für die Berstdruckprüfungen sollten noch durch ein Auswertungsverfahren ergänzt werden. Eine solche gut brauchbare Methode läßt sich bisher nur für Gewebe, die in Kett- und Schußrichtung annähernd gleich dehnbar sind, angeben. Ein genormtes Berechnungsverfahren für die Festlegung der Prüfung der wasserabweisenden Eigenschaften ist demnächst zu erwarten.

Zur qualitativen und quantitativen Bestimmung des Lanitals in Mischung mit anderen Fasern gibt E. Cerbaro[3]) einige Verfahren an. Für die qualitative Unterscheidung der Kunstfaser von natürlicher Wolle wird die verschiedene Färbungsaffinität der beiden Fasern gegenüber Methylenblau benutzt. Die quantitative Bestimmung des Lanitals im Gemisch mit Wolle erfolgt durch dreistündige Behandlung mit 20%iger Natronlauge bei 30°; während die Wolle unter diesen Bedingungen vollständig in Lösung geht, erleidet das Lanital einen konstanten Gewichtsverlust von 10,7%. Zur Bestimmung der künstlichen Eiweißfaser im Gemisch mit künstlichen oder natürlichen Cellulosefasern wird die Schwefelsäuremethode als erfolgreich bezeichnet.

G. Baroni[4]) bespricht kritisch die Methode der quantitativen chemischen Analyse der mit Lanital gemischten Garne und Gewebe und beschreibt dann das Verfahren der R. Statione Sperimentale per la Seta. Liegt zur Untersuchung nur ein Gemisch von Wolle und Lanital vor, so verfährt man folgendermaßen: Ein gereinigtes und bei 105—110° getrocknetes Muster wird 30 Min. mit 10%iger Kalilauge behandelt, indem man nach je 2 Min. das Ganze gut durchschüttelt. Während des Versuches muß die Temperatur konstant bei 50—51° gehalten werden. Nach 30 Min. ist die Wolle vollständig gelöst, während

---

[1]) H. J. Henning, vgl. diese Ztschrft. **116**, 206 (1939). — [2]) H. J. Henning, vgl. diese Ztschrft. **117**, 375 (1939). — [3]) Boll. Reparto Fibre tess. veget. R. Staz. sperim. Ind. Carta Fibre tess. veget. **32**, 848 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 3138 (1938). — [4]) Boll. uff. R. Staz. sperim. Seta 8, 31 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 1283 (1939).

das Lanital zurückbleibt. Es wird abfiltriert, gewaschen, getrocknet und gewogen. Die gefundene Menge Lanital muß mit dem Faktor 1,08 multipliziert werden.

Liegen zur Untersuchung Mischungen vor, die auch Cellulosefasern enthalten, so müssen zunächst diese durch Behandlung mit konz. Schwefelsäure bei 30° in 30 Min. entfernt und bestimmt werden. Ist außerdem noch Acetatseide zugegen, so muß diese zuallererst durch Auskochen mit Aceton entfernt und bestimmt werden. Liegen Gemische vor, die gleichzeitig Wolle, Lanital, künstliche Seide und Baumwolle enthalten, so bestimmt man in einem Teil Wolle und Lanital auf die bereits angegebene Weise und in einem zweiten Teil die Baumwolle und die künstliche Seide, nachdem Wolle und Lanital durch 1 Min. langes Kochen mit 10%iger Natronlauge und dann durch 10 Min. langes Kochen mit 20%iger Natronlauge entfernt worden sind. Die Baumwolle bestimmt man nach bekannten Methoden und ermittelt dann den Gehalt an künstlicher Seide aus der Differenz.

Mit den Methoden zur quantitativen Analyse gemischter Fasern setzt sich O. Roehrich[1]) auseinander. Das bekannte Verfahren nach Mäule ist zur Bestimmung der Jute in Hanfgeweben weniger gut geeignet als zum Nachweis von Jute in Leinengeweben. Es wird deshalb eine andere, allgemeiner anwendbare Methode vorgeschlagen, zu deren Ausführung man in einem Schnitt eines Fadens des zu untersuchenden Gewebes die Oberfläche der Fremdfasern mikroskopisch ausmißt. Dies geschieht dadurch, daß man den Querschnitt der Fasern auf Papier zeichnet, ausschneidet und wägt. Durch Multiplikation mit der scheinbaren Dichte ergibt sich das Gewicht von einem Meter der Fremdfaser vom gemessenen Querschnitt. Das Verhältnis zum Metergewicht des ursprünglichen Fadens ergibt den Prozentsatz an Fremdfasern. Lein- und Hanffasern eines Fadens können auf Grund ihrer Drehung nach dem Anfeuchten voneinander getrennt und quantitativ bestimmt werden. Unter den genannten Bedingungen drehen sich Leinfasern im Uhrzeigersinn, während Hanffasern eine Drehung im Gegensinn zeigen.

Ein Beitrag zur Analyse von Gemischen von Baumwolle und Kunstseide aus regenerierter Cellulose wird von F. Howlett und A. R. Urquhart[2]) gegeben.

Sie unterziehen die bekannten Methoden einer kritischen Nacharbeitung und finden, daß die Verfahren mit Calciumthiocyanat an sich gute Resultate geben, aber die Einhaltung genauer Temperaturen fordern und in der Handhabung nicht immer bequem sind. In Anlehnung an die Arbeiten von G. F. Davidson[3]) werden drei Methoden entwickelt, bei denen die Kunstfaser in Natronlauge mit Zinkoxyd aufgelöst wird. Für Viscose verwendet man eine Lösung von 140 *g* Natriumhydroxyd und 21 *g* Zinkoxyd je *l*. Bei Acetatseide kommen 100 *g* Natriumhydroxyd und 15 *g* Zinkoxyd je *l* und für Kupferseide 220 *g* Natriumhydroxyd

[1]) Canapa **6**, Nr. 5, 17 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 288 (1939). — [2]) Journ. Textile Inst. **29**, Trans. 43 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 4736 (1938). — [3]) Journ. Textile Inst. **25**, Trans. 174 (1934).

und 66 *g* Zinkoxyd im *l* zur Verwendung. Das zu prüfende Muster wird klein geschnitten; etwa 0,27 *g* werden in eine Flasche gebracht, auf 14° abgekühlt und unter zweimaligem Umschütteln 1 Stde. lang in der geeigneten Lösung belassen. Nun filtriert man durch einen Glasfiltertiegel, wäscht mit Natronlauge, Wasser, 0,2 n-Salzsäure und nochmals mit Wasser, trocknet bei 110° und wägt. Der Trockengehalt des Musters wird in einer besonderen Probe bestimmt.

In einer kritischen Untersuchung über die färberischen Wollschädigungsnachweise und ihre Stichhaltigkeit prüfen R. Folgner und G. Schneider[1]) die Brauchbarkeit von Methylenblau BB, Baumwollrot 10 B, Indigcarmin und Baumwollblau II zur stärkeren Anfärbbarkeit geschädigter Wollpartien. Das zu den Versuchen verwendete Wollgarn wurde mit 1 *g* Igepon T je *l* gewaschen, dann sorgfältig gespült und hierauf einer Behandlung mit steigenden Mengen Ätznatron bzw. konz. Schwefelsäure unterworfen. Die Konzentration der angewendeten Ätznatron- bzw. Schwefelsäureflotten, welche in der 40fachen Menge des Wollgewichtes zur Einwirkung gelangten, betrug 0,05, 0,1, 0,2 und 0,3%. Bei den Alkalischädigungen wurde die Wolle 3 Stdn. bei 45° und bei Säureschädigungen 6 Stdn. bei 100° am Rückflußkühler behandelt. Anschließend wurden alle geschädigten Wollen mit destilliertem Wasser so lange gespült, bis Methylorange keine Alkalität bzw. Acidität mehr erkennen ließ. Nach Trocknung bei mäßiger Temperatur an der Luft erfolgte die Untersuchung des Fasergutes.

Unter dem Mikroskop zeigen die alkalisch geschädigten Wollen einen ungleichmäßigen Angriff. Die Struktur der Oberhautschuppen tritt mit steigender Schädigung immer mehr zurück, wogegen die Spindelzellen deutlicher hervortreten. Bei der am stärksten geschädigten Wolle scheint es, als ob an manchen Stellen die Oberhautschuppen verschwunden wären und die darunterliegenden Spindelzellen zutage treten würden.

Bei der sauren Schädigung erfolgt der Angriff gleichmäßiger. Während in den Anfangsstadien der Schädigung die Schuppen der Oberhaut noch sehr gut erhalten sind und nur ein leichtes Abheben zeigen, verschwinden sie mit steigender Schädigung fast vollkommen und lassen die Spindelzellen deutlich hervortreten. Eine Aufspaltung in die einzelnen Faserelemente trat nicht ein.

Um den Grad der Schädigung festzustellen, wurden auch die Reißfestigkeit in Kilogrammen sowie der Reißfestigkeitsverlust, die Dehnung, die Dehnungssteigerung und die Feuchtigkeit in Prozenten bestimmt. Zur weiteren Kennzeichnung der Schädigung wurde die Bestimmung des in die Schädigungsflotten übergegangenen Stickstoffes der Wollsubstanz nach O. Sauer[2]) in der Modifikation von R. Folgner und G. Schneider[3]) herangezogen.

Die alkalisch geschädigten Wollen wiesen, mit 0,2% Natriumhydroxyd in der Flotte beginnend, bereits einen deutlichen Geruch nach Schwefel-

[1]) Melliands Textilber. **19**, 273 u. 366 (1938). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **57**, 50 (1918). — [3]) Monatsschrft. f. Textilind. **49**, 181 (1934).

wasserstoff auf. Die Flotten waren trübe und wurden auf Säurezusatz milchig. Diese starke Schädigung kommt auch in der Farbe der Wollen, die schwach gelb bis citronengelb war, sowie in einem großen Sprung der Werte für den Flottenstickstoff zum Ausdruck.

Die nun nach den vier genannten Methoden angefärbten, geschädigten Wollen werden zur Bestimmung der Farbnuancen mit Hilfe eines Lovibond-Tintometers untersucht. Von den vorgeschlagenen Methoden müßte jene als die beste angesehen werden, die bei zunehmender Schädigung ein stetiges Ansteigen der Farbtiefe ergibt und die unbehandelte Wolle am wenigsten anfärbt.

Die sauer geschädigten Wollen werden im Gegensatz zu den alkalisch geschädigten mit Ausnahme der Baumwollblau II-Färbungen nicht im entferntesten so stark angefärbt wie es der Fall sein müßte, falls die Annahme der gesteigerten Farbstoffaufnahme geschädigter Wollen im allgemeinen zuträfe. Bei Indigcarmin werden die größten Unterschiede in der Anfärbung zwischen der Ausgangswolle und der am stärksten alkaligeschädigten Wolle festgestellt. Die Zunahme im alkalischen Schädigungsbereich ist aber eine ungleich stärkere als im sauren, in dem sich die einzelnen Schädigungsgrade zwar feststellen lassen, die Farbstoffaufnahme jedoch in keinem Verhältnis zur tatsächlichen Schädigung steht. Da das Aufziehvermögen der sauren Farbstoffe in starkem Maße von der Konzentration der angewendeten Säure abhängt, ist die Angabe, daß sich besonders eine mit etwas Schwefelsäure versetzte, kaltgesättigte Lösung von Indigcarmin gut eignet, nicht genügend genau.

Bei der Methylenblau-Methode kann nur ein verstärktes Anfärbevermögen alkalisch geschädigter Wollen beobachtet werden; sauer geschädigte weisen eine ganz gleichmäßige und vor allem der Ausgangswolle gegenüber schwächere Anfärbbarkeit auf.

Färbt man die geschädigten Wollen mit Baumwollrot 10 B bei verschiedenen p_H-Konzentrationen an, so zeigt sich bei jeder Flotte, die saurer ist als p_H 5, daß die blau gefärbte Farbsäure ausfällt. Schon beim p_H-Wert 3 ist die Lösung nur noch schwach bläulichrot gefärbt. Beim p_H-Wert 7 färben sich sämtliche Wollen ganz schwach an. Im alkalischen Schädigungsbereich ist mit fortschreitender Schädigung eine stärkere Anfärbung festzustellen; dieser Anstieg ist jedoch nur sehr gering. Im sauren Bereich ist mit steigender Schädigung ein deutliches Abfallen der Anfärbbarkeit zu erkennen. Eine Änderung von p_H 7 auf 8 bzw. 5 bedingt eine starke Zunahme des Anfärbevermögens, wobei das Verhältnis des von den einzelnen sauer geschädigten Wollen aufgenommenen Farbstoffes gegenüber jenen beim p_H-Wert 7 im wesentlichen bestehen bleibt, während bei den alkalisch geschädigten die Verhältniszahlen der aufgenommenen Farbstoffmengen ansteigen. Die Baumwollrot 10 B-Methode gibt demnach unzuverlässige und zum Teil direkt irreführende Resultate. Besser eignet sich das Verfahren mit Methylenblau BB, wenn dieser Farbstoff auch in seiner Anfärbbarkeit stark vom p_H-Wert abhängt. Am besten eignet sich Indigcarmin, obwohl auch dieses nicht völlig zu befriedigen vermag.

Zur einwandfreien Erfassung einer Wollschädigung muß man vorerst qualitativ mit Hilfe der Methode von Kl. v. Allwörden[1]) oder mittels der Quellungsreaktion von P. Krais[2]) feststellen, ob saure oder alkalische Schädigungen vorliegen. Zur Erlangung zahlenmäßiger Ausdrücke für diese Schädigungen wird dann die Bestimmung des löslichen Stickstoffes vorgeschlagen. Man könnte aber auch durch Ausfärbung mit Indigcarmin und Ermittlung der Zahlen der gefärbten, teilweise gefärbten und ungefärbten unter 100 Versuchshaaren ein Maß der Schädigung erhalten. Dieses setzt aber die genaue Festlegung der näheren Bedingungen zur Durchführung der Methode, wie p_H-Wert, Zeit, Temperatur und Flottenmenge voraus.

Über die Bestimmung des Säuregehaltes in gewirkten Wollwaren haben S. R. Trotman und A. Bramley[3]) Untersuchungen angestellt. Sowohl gefärbte als auch ungefärbte Wollwaren enthalten beträchtliche Mengen Schwefeldioxyd, das aus dem Schwefelungsprozeß stammt, sowie Schwefelsäure, Essigsäure und Ameisensäure, die während des Carbonisierens oder Färbens in die Wolle geraten. Die genannten Säuren wirken hautschädigend[4]) und sind durch Waschungen kaum zu beseitigen[5]); ihrer Bestimmung kommt infolgedessen große Bedeutung zu. Bekannt ist die Pyridinmethode von J. Barritt[6]) zur Säurebestimmung in Wolle; sie gibt manchmal zu niedrige Werte. Befriedigender sind die Ergebnisse bei der Destillation mit Natriumacetat nach den Angaben von S. R. Trotman und G. N. Gee[7]). Die Extraktion mit Natriumhydrogencarbonat[8]) und die Behandlung mit Calciumcarbonat[9]) sowie mehrere andere Arbeitsweisen, die mit Alkalien arbeiten, geben infolge der großen Affinität zwischen Wolle und Alkalien falsche Säurewerte.

Die neu ausgearbeitete Boraxmethode beseitigt diese Fehlerquellen. Zu ihrer Ausführung werden 1—2 *g* der Gewebeproben in kleine Stücke geschnitten, mit 50 *ccm* einer 0,2 n-Boraxlösung getränkt und 6 Stdn. stehen gelassen. Dann dekantiert man von dem Gewebe ab, saugt dieses auf einer Nutsche ab und wäscht 10mal mit Wasser nach. Die Waschwässer werden mit dem Filtrat vereinigt und mit 0,2 n-Salzsäure gegen Methylrot als Indikator titriert.

Zur Bestimmung organischer Säuren in Wollgeweben unterwirft man diese einer Wasserdampfdestillation, neutralisiert das Destillat und engt es stark ein. Nachdem man nötigenfalls filtriert und genau neutralisiert hat, fügt man einige Tropfen Quecksilberchloridlösung hinzu und erwärmt. In Gegenwart von Ameisensäure entsteht eine Trübung oder ein Niederschlag. Liegt die Ameisensäure in größerer Verdünnung als 1:1000 vor,

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **56**, 261 (1917); K. Naumann, vgl. diese Ztschrft. **57**, 51 (1918). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **57**, 50 (1918). — [3]) Analyst **63**, 405 (1938). — [4]) S. R. Trotman, Journ. Soc. Dyers Colourists **51**, 284 (1935). — [5]) H. R. Hirst und A. T. King, vgl. diese Ztschrft. **100**, 379 (1935). — [6]) Journ. Text. Inst. **27**, 82 T (1936). — [7]) Journ. Soc. Dyers Colourists **48**, 321 (1932). — [8]) L. Meunier und G. Rey, Rev. Mat. Col. **28**, 66 (1924). — [9]) A. Woodmansey, Journ. Soc. Dyers Colourists **34**, 172 (1918).

so versagt der Test. Tritt mit Quecksilberchlorid keine Reaktion ein, so wird das Vorhandensein von Essigsäure angenommen.

Zeigen die Gewebeproben saure Reaktion, so wird auf Schwefeldioxyd bzw. Schwefelsäure geschlossen. Zur Bestimmung von Schwefeldioxyd destilliert man wiederum mit Wasserdampf und gibt in die Vorlage Wasserstoffsuperoxyd. Zu dem erkalteten Destillat fügt man Bariumchlorid und bringt das Sulfat zur Wägung. Die Boraxmethode wurde sowohl an gefärbten als auch an ungefärbten Proben geprüft; die Resultate stimmten im allgemeinen mit denen der Natriumacetatmethode gut überein; bei hohen Säuregehalten waren die Ergebnisse nach der Pyridinmethode zu niedrig.

Den Nachweis des Säure- oder Basengehaltes von Geweben führen E. A. Goode und A. B. Cox[1]) mit Hilfe einer Glaselektrode durch und bezeichnen das Verfahren als „Spurensucher". Es beruht auf der Bestimmung des p_H-Wertes einer kleinen Flüssigkeitsmenge, die mit der Gewebeoberfläche in Berührung steht. Der p_H-Wert wird mit einer Glaselektrode unter Zuhilfenahme einer Salzbrücke aus Kaliumchlorid und 3%igem Agargel, einer Silber-Silberchlorid-Bezugselektrode und eines Potentiometers gemessen. Die Kette besteht also aus: Silber-Silberchlorid; 0,9 und 0,1 n-Kaliumchloridlösung; Glas; Prüflösung; gesättigtem Kaliumchlorid-Agargel; gesättigter Kaliumchloridlösung; Silberchlorid-Silber. Der Apparat wird mit einer eingestellten Pufferlösung geeicht. Zur Ausführung der Bestimmung feuchtet man die zu prüfende Stoffstelle mit 1 Tropfen Wasser an, drückt das Ende der Apparatur auf die Stoffstelle und mißt die elektromotorische Kraft der Zelle. Empfehlenswert ist es, die Kaliumchloridlösung vor dem Gebrauch mit Silberchlorid zu sättigen.

Zur Prüfung von geschwefelten und sulfitbehandelten Wollwaren auf Schwefeldioxyd und Sulfit machen F. F. Elsworth und H. Phillips[2]) das Schwefeldioxyd durch Kochen der Textilien mit Phosphorsäure frei und drücken es mittels Kohlendioxyds in Wasserstoffsuperoxyd. Bestimmt wird die gebildete Schwefelsäure. Der p_H-Wert muß während der Destillation zwischen 2 und 3,5 liegen. Zum Abtreiben des Schwefeldioxyds genügen 2 Stdn. Die Destillation mit Salzsäure statt mit Phosphorsäure gab viel niedrigere Werte. Der als Schwefelsäure oder als Sulfat in der Wolle vorhandene Schwefel wurde nach R. T. Mease[3]) bestimmt und dem durch Destillation mit Phosphorsäure erhaltenen Schwefel zugezählt. Die nach J. Barritt[4]) bei der sauren Hydrolyse von Wolle entstehende Menge an Schwefelwasserstoff ist bei der Destillation mit Phosphorsäure oder mit 5 n-Salzsäure sehr gering.

Eine neue Methode zur Beurteilung der Anfärbbarkeit von Viscoseseide, die D. Z. Kanter[5]) angibt, bedient sich eines

[1]) Soc. chem. Ind. Victoria (Proc.) **37**, 1215 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 2471 (1938). — [2]) Journ. Textile Inst. **29**, 219 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 1282 (1939). — [3]) Text. Manufacturer **61**, Nr. 722, 75 (1935). — [4]) Journ. Text. Inst. **26** Trans. 87 (1935). — [5]) Leichtind. (russ.) **16**, 148 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 1000 (1938).

objektiven Meßapparates, der nach dem Prinzip der Photoelemente konstruiert ist.

Über die Anforderungen an Gewebe für Kraftfahrzeugreifen und deren Prüfungen hat E. Bobeth[1]) berichtet. Bisher hielt man die Festigkeit der Cordfäden für den entscheidenden Faktor der Lebensfähigkeit und Wirtschaftlichkeit von Geweben für Kraftfahrzeugreifen. Man hat jetzt die bisher geltende Bewertung der Festigkeit als eine Überschätzung erkannt und sieht heute die Gleichmäßigkeit der Fadendehnung als das Wesentlichste an. Ferner ist der Wert einer vollkommenen Umhüllung der Fäden mit Gummimischung mehr und mehr in den Vordergrund getreten, so daß heute nicht der Reifen mit der größten textilen Wandfestigkeit der beste ist, sondern derjenige mit der größten Dehnungsgleichheit und der vollkommensten Gummieinbettung der Cordfäden. Nur dieser Grundsatz gewährleistet eine geringe innere Reifenwandaufhitzung. In der Kunstseide ist ein aussichtsreicher, in mancher Beziehung der Baumwolle überlegener Textilbaustoff für diese Aufgaben gegeben.

Zur Bestimmung des Baumwollgehaltes von Asbestgarnen verbrennt R. de Benedetti[2]) 10—15 *g* Material unter Benutzung eines zylindrischen Korbes aus Chromnickelstahl oder noch besser aus Platindraht in einer calorimetrischen Bombe. Der Korbdurchmesser beträgt 35 *mm*; die Höhe 50 *mm*; der Drahtdurchmesser soll 0,5 *mm* und die Maschenweite 3—4 *mm* betragen. Der Berechnung liegt ein mittlerer calorischer Wert von 4140 cal. für trockene Baumwolle zugrunde. Einige der Asbestkomponenten haben wie Wasser einen thermochemisch fast zu vernachlässigenden, negativen Einfluß. Hierher gehören die wasserreichen und eisenarmen afrikanischen, italienischen und canadischen Asbeste. Die Gegenwart größerer Mengen Eisen, wie sie im afrikanischen Blauasbest vorkommen, übt einen deutlichen positiven Einfluß aus, ebenso wie die in russischen und amerikanischen Asbesten enthaltenen Spuren organischer Substanzen. Die Genauigkeit der Methode ist sehr groß; mit größeren Fehlern als 1% braucht nicht gerechnet zu werden. Das Verfahren ist auch auf Asbestpapiere, die Stärke und Cellulose enthalten, anwendbar.

Einen Nachweis von Metallen in Fasermaterial, Farbstoffen und organischen Pigmenten hat E. Glayton[3]) ausgearbeitet. Das Verfahren beruht auf der Beobachtung, daß eine Lösung von Natriumsulfoxylatformaldehyd in Ameisensäure beim Erhitzen stetig Schwefelwasserstoff entwickelt. In solchen Lösungen erfolgt unter der Voraussetzung bestimmter Konzentrationen der Ameisensäure die Fällung der Kationen gruppenweise, so daß sich auf Grund dieser Tatsachen ein Analysengang zum Nachweis von Metallen in Textilien und Farbstoffen entwickeln läßt. Die Methode gestattet bei Verwendung von sehr kleinen Materialmengen rasches Arbeiten und ist sowohl auf anorganische als auch auf organische Substanzen anwendbar.

[1]) Chem. Fabrik **11**, 124 (1938). — [2]) Angew. Chem. **51**, 67 (1938). — [3]) Journ. Soc. Dyers Colourists **53**, 380 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 1000 (1938).

Über eine mikrochemische Methode zum Nachweis der Mikroflora und der durch diese verursachten Schädigungen im Inneren der Baumwollfasern berichtet T. W. Schtschepkina[1]). Das Verfahren beruht auf der Charakterisierung des Reifegrades der Baumwollfasern nach der Färbung mit Bromphenolblau mittels der colorimetrischen p_H-Bestimmung. Der Indikator färbt dabei die Fasern von Gelb über Grün bis Blau. Manche Fasern werden in der Länge nicht gleichmäßig angefärbt, so daß sie fleckig erscheinen. Da Fasern weiteren Durchmessers, wie sie unter unreifen Fasern vorkommen, ebenso blau angefärbt werden wie überreife, kann die Fleckigkeit nicht auf ungleiche Reife der Fasern zurückgeführt werden. Bei der Prüfung verschiedener Lösungsmittel für den Indikator und verschiedener Puffergemische nach Sørensen konnte unter dem Einfluß der Farbe die Gegenwart von Mikroben sowohl auf als auch in der Faser nachgewiesen werden. Diese Mikroben geben mit der Faser einen verschiedenen p_H-Wert und sind die Ursache der Fleckigkeit. Die Mikroflora gehört verschiedenen Gattungen von Pilzen und Bakterien an; die cellulosezersetzenden sind die schädlichsten darunter. Die im Kanal lebenden Mikroben hemmen die Entwicklung der Fasern und vermindern dadurch ihre Qualität. Die Festigkeit der Cellulosewand der Fasern nach P. Krais[2]) betrug bei gesunden Fasern 34,3 kg/*qcm*. Sie sank in Gegenwart von Sporen auf 27,5 und in Gegenwart von Pilzen auf 19,8 *kg/qcm*. Bakterien senkten sie bis 16,4 *kg/qcm*. Mit dem Reagens lassen sich auch in anderen Pflanzenorganen Mikroben nachweisen; die Gegenwart eines sehr gefährlichen, in den Fasern verbreiteten Pilzes von äußerst kleiner Struktur wurde in den Samen und viruskranken Blättern nachgewiesen.

Ein Verfahren und eine Einrichtung zur Bestimmung der Wasserdichtheit von imprägnierten Textilien wurde von der Chemischen Fabrik R. Baumheier K.-G.[3]) zum Patent angemeldet. Die Methode besteht darin, daß man auf stets dieselbe Stelle einer in einen Rahmen eingespannten Textilprobe aus einer bestimmten Höhe einander gleichbleibende Wassertropfen fallen läßt und den Wasserdurchtritt elektrisch durch Stromschluß feststellt. Im allgemeinen genügen zur Erzielung konstanter Werte 7 Einzelbestimmungen. Der Grad der Wasserdichtheit wird zweckmäßig durch die Anzahl der verbrauchten Wassertropfen gekennzeichnet. Die Stoffprobe ist auf einer unter 45° geneigten Isoliermasse befestigt. Unter dem Gewebe, von dem ein Stück in geeigneter Größe genommen wird, liegt ein kleineres Stück eines saugfähigen, mit einer Elektrolytlösung getränkten und getrockneten Papieres, welches zwei Elektroden überdeckt; die letzteren sind in die isolierende Unterlage eingelassen.

Statt Wasser kann als Prüfflüssigkeit auch eine sehr verdünnte Elektrolytlösung mit der gleichen Oberflächenspannung wie Wasser ver-

[1]) Bull. Acad. Sci. URSS. Sér. biol. (russ.) 1937, S. 619; durch Chem. Zentrbl. 109, I, 3137 (1938). — [2]) P. Krais, G. Krauter und H. Weinges, Monatsschrift f. Text.-Ind. 47, 238 (1932). — [3]) D.R.P. 665681 (1938); als Erfinder wird R. Kern genannt.

wendet werden. In diesem Falle ist das Elektrolytpapier zwischen isolierender Unterlage und Gewebe überflüssig. Die Fallhöhe der Tropfen ist durch Verstellen des Stalagmometerrohres variierbar und richtet sich nach der Dichtheit und der Imprägnierung der zu prüfenden Gewebe.

L. Hänel.

Korrosion und Schutzanstriche. Warenzow und Batalowa[1]) besprechen die Methoden der Prüfung von Antikorrosionsschmiermitteln und Vaselinen auf ihre Schutzwirkung. Im allgemeinen werden die Proben der Werkzeugstähle mit Schmirgelpapier Nr. 00 geschliffen und etwa zur Hälfte in das zu prüfende Schmiermittel, das sich in einem Thermostaten befindet, eingetaucht. Anschließend wäscht man die Stahlprobe mit Petroläther und untersucht die Oberfläche auf Korrosion. Zur Prüfung der Schutzwirkung überzieht man die Metallprobe mit einer 0,008 *mm* dicken Schutzschicht des Schmiermittels und taucht in eine 5%ige Natriumchloridlösung ein. Die Korrosion bestimmt man nach dem Waschen des Metallstückes durch die Gewichtsabnahme.

Die Bestimmung der Korrodierbarkeit von metallischen Oberflächen führen M. G. Tichmenew und W. P. Swerewa[2]) mit Jod und Jodstärke durch. Man kann sowohl mit wäßrigen Jodlösungen arbeiten als auch mit Lösungen von Jod in organischen Lösungsmitteln, und zwar erfolgt im ersten Falle die Bestimmung des Jodverbrauches durch Rücktitration mit Natriumthiosulfat, während im zweiten Fall der Jodverbrauch durch die colorimetrische Prüfung des Entfärbungsgrades bei Gegenwart von Stärke ermittelt wird. Das Arbeiten im organischen Medium, insbesondere in Benzol, ist empfehlenswert, da hierbei die Nebenwirkungen von Elektrolyten ausgeschaltet werden. Das Verfahren ist sehr rasch durchführbar und gibt bei Eisen- oder Aluminiumlegierungen sehr genaue Werte. Jod reagiert weder mit Oxydüberschüssen noch mit Schwermetallcarbiden. Bei Gegenwart von Kupfer oder Kupferlegierungen konnten keine einheitlichen Korrosionswerte erzielt werden.

Über die Prüfung der Schutzfilme auf Magnesium und Magnesiumlegierungen durch Potentialmessung berichtet H. Sawamoto[3]). Es wurden Untersuchungen über die Wirksamkeit der nach dem I. G.-Prozeß und nach dem Selenoxydprozeß der Furukawa erzeugten Schutzfilme auf Magnesium und dessen Legierungen angestellt. Dazu verwendete man die Flächen als Elektroden in verdünnter Kaliumpermanganatlösung und bestimmte diejenige Menge Salzsäure, die man zusetzen konnte, bis eine plötzliche Potentialänderung den Durchbruch der Schutzschicht anzeigte. Es wurde gefunden, daß die nach dem I. G.-Prozeß erzeugten Schutzfilme weniger widerstandsfähig sind als die nach dem Furukawa-Verfahren hergestellten. Die Haltbarkeit der I. G.-Filme wächst, wenn man sie im kurzdauernden chemischen Prozeß erzeugt, während die Furukawa-Schichten um so widerstandsfähiger sind, je länger der chemische Prozeß dauert.

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **6**, 978 (1937); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 568 (1939). — [2]) Betriebslaboratorium (russ.) **7**, 679 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 527 (1939). — [3]) Trans. Min. metallurg. Alumin. Assoc. (japan.) **9**, 459 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 4123 (1938).

Methoden zur Prüfung des Korrosionswiderstandes von oxydierten Aluminiumlegierungen schlägt A. N. Tumanow[1]) vor. Das zu prüfende Material wird mit einem Tropfen einer Lösung versetzt, die aus gleichen Raumteilen 6%iger Kaliumdichromatlösung und Salzsäure (D 1,19) besteht. Infolge der Reduktion des Kaliumdichromats durch den sich bildenden Wasserstoff zeigen schlecht oxydierte Stellen der Aluminiumlegierung eine Grünfärbung. Je nachdem, ob die Oxydation durch anodische Polarisation in einem Chrom- oder in einem Schwefelsäurebad hervorgerufen worden ist, können solche Oxydschichten als gut gelten, die nach 8 bzw. 10 Min. keine Färbung zeigen. Die Methode ist auf Oxydationsschichten, die auf chemischem Wege durch Einwirkung einer Lösung von Natriumcarbonat mit Natriumchromat und Natriumhydroxyd hervorgerufen worden sind, nicht anwendbar.

Die Verfahren zur Prüfung von Zinkschutzschichten bespricht L. Kenworthy[2]). Die an Zinkschutzschichten zu stellenden Anforderungen der Korrosionsbeständigkeit richten sich nach den naturgegebenen Bedingungen und sind infolgedessen von Fall zu Fall verschieden. Bei atmosphärischer Beanspruchung hängt die Lebensdauer im allgemeinen ausschließlich von dem Gesamtgewicht der Schutzschicht und der legierten Zwischenschicht ab. Die Zusammensetzung der Schutzschicht gewinnt erst beim Angriff durch Lösungen grundlegende Bedeutung.

Die Anwendung der üblichen Verfahren zur Schnellkorrosionsbestimmung an Zinkschutzschichten auf Eisen und Stahl gibt hinsichtlich der Bedingungen der atmosphärischen Korrosion ein leidlich befriedigendes Bild. Eine Deutung der Ergebnisse ist jedoch meistens nur mit Vorbehalten möglich. Den Schnellkorrosionsverfahren ist eine genaue Prüfung der einzelnen maßgeblichen Eigenschaften der Schutzschicht vorzuziehen. Als solche kommen in Betracht: Die Untersuchung des mittleren Gewichts, der Einheitlichkeit, der Struktur und der Porosität. Die in der Literatur zur Bestimmung dieser Daten beschriebenen Arbeitsweisen werden kritisch gewertet. Zur Bestimmung des mittleren Gewichts einer Schutzschicht ist es zweckmäßig, das Gewicht der Probe vor und nach dem Entfernen der aufgebrachten Zinkschicht zu ermitteln. Geeignete Lösungsmittel sind: Schwefelsäure-Arsentrioxyd sowie Salzsäure-Antimontrichlorid und basisches Bleiacetat. Umständlicher sind die Verfahren, bei denen die während des Ablösens der Schutzschicht freiwerdende Wärme oder die entwickelte Gasmenge bestimmt wird. S. C. Britton[3]) hat vor kurzem ein neues Prüfverfahren beschrieben, bei dem als Maß diejenige Zeit dient, die zur elektrolytischen Entfernung der Schutzschicht bei bekannter Stromdichte benötigt wird. Alle chemischen Lösungsverfahren, bei denen zur Bestimmung der Schichtdicke mit einem Zeitfaktor gearbeitet wird, sind nicht mehr verwendbar, sobald die Schutzschichten ganz oder teilweise mit der Grundmasse legiert sind. Dagegen vermögen sie ein Bild

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **6**, 1237 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 3531 (1938). — [2]) Chem. Fabrik **10**, 452 (1937). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **111**, 448 (1937/38).

von der Gleichmäßigkeit der Schichten zu geben. Die Bestimmung der Struktur geschieht vorzugsweise mikroskopisch. Der Porosität von Zinkschichten kommt nicht die gleiche Bedeutung zu wie den Schutzschichten aus solchen Metallen, die edler sind als Eisen.

Die Messung der Dicke von Nickelschichten im Rahmen einer Untersuchung über eine neue Methode für unmagnetische Grundmetalle ist Gegenstand einer Arbeit von A. Brenner[1]). Das Verfahren soll zur Bestimmung der örtlichen Dicke elektrolytisch niedergeschlagener Nickelschutzschichten dienen oder die Verteilung des Nickels auf dem Schichtträger ermitteln lassen. Zur Messung der durchschnittlichen Dicke ist das Verfahren weniger geeignet. Als Fehlergrenze werden für frisch hergestellte Schichten $\pm$ 15% und für angelassene Schichten $\pm$ 10% angegeben. L. Hänel.

Gasuntersuchungen. Untersuchungen über die Bestimmung des Schwefelwasserstoffgehaltes in Kokereigasen hat W. W. Shdanow[2]) angestellt. Nach einer Besprechung der verschiedenen Methoden zur Bestimmung von Schwefelwasserstoff in Gasen wird die in der Betriebspraxis allgemein übliche jodometrische Methode genauer geprüft. Dabei zeigte sich, daß bei unmittelbarer Absorption von Schwefelwasserstoff aus Kokereigasen durch Jodlösung ein zu hoher Schwefelwasserstoffgehalt vorgetäuscht wird, der auf Nebenreaktionen, wie z. B. den Jodverbrauch von ungesättigten Kohlenwasserstoffen und von Blausäure zurückzuführen ist. Auch bei weitgehendster Herabsetzung der Konzentration der Jodlösung kann diese Fehlerquelle nicht völlig behoben werden. Eine hinreichende Genauigkeit erzielt man dagegen bei der jodometrischen Bestimmung nach vorangehender Absorption des Schwefelwasserstoffs mittels besonderer Absorber. Als solche wird Cadmiumacetat- oder Zinkacetatlösung vorgeschlagen. Die so modifizierte Methode wird für die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs in Kokereigasen empfohlen, zumal die Meßgenauigkeit unabhängig von der Schwefelwasserstoffkonzentration der Gase ist.

H. Hollings[3]) hat einen Apparat zur kontinuierlichen Bestimmung von Stickoxyd in Kohlengasen entwickelt, der auf der Kaliumpermanganatmethode von A. Guyer und R. Weber[4]) beruht. Bei diesem Verfahren oxydiert man das in Gasen enthaltene Stickoxyd mit schwefelsaurer Permanganatlösung und wertet die durch das entstehende Stickstoffdioxyd in Grießschem Reagens erzeugten Färbungen colorimetrisch aus.

Zur selektiven Analyse von Kohlenoxyd, Wasserstoff und Methan haben M. S. Gerschenowitsch, G. F. Daletzki und N. S. Kotelkow[5]) ein Verfahren ausgearbeitet. Sie verbrennen den Wasserstoff

[1]) Metal Ind. (London) **51**, 69 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2069 (1937). — [2]) Betriebslaboratorium (russ.) **6**, 1448 (1937); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 302 (1939). — [3]) Gas Wld. **106**, 560; Chem Age **36**, 501; Gas Journ. **218**, 522 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 905 (1937). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **99**, 38 (1934). — [5]) Betriebslaboratorium (russ.) **6**, 567 (1937); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 1294 (1939).

und das Kohlenoxyd des Gasgemisches bei niedrigen Temperaturen über einem platinierten Chrom-Nickeldraht und absorbieren die Verbrennungsprodukte Wasser und Kohlendioxyd mit Calciumchlorid und titrierter Bariumhydroxydlösung. Das Methan wird dann über dem gleichen Kontakt bei heller Rotglut verbrannt und als Kohlendioxyd bestimmt. Der platinierte Chrom-Nickeldraht ersetzt die teure Platinspirale; der Verbrauch an Platin beträgt nur 0,03 bis 0,05% des Drahtgewichts.

Über die Analyse von Hydriergasen berichtet P. W. Putschkow[1]). Das Gewicht der gesättigten Kohlenwasserstoffe in Hydriergasen wird durch einmalige fraktionierte Verbrennung über Kupferoxyd bestimmt. Nach der gleichen Methode läßt sich bei 230—280° der Gehalt an Wasserstoff bestimmen. Die anzuwendende Temperatur richtet sich nach dem Vorhandensein von schwereren Kohlenwasserstoffen. Nur wenn Propan und Butan fehlen, wird bei der Wasserstoffverbrennung bis 280° gegangen. Das Gewicht der Kohlenwasserstoffe je *l* Gas wird nach der Formel:

$$x_1 = (a + 7\,v)\,10/11128$$

errechnet, wobei a das Volumen des Kohlenwasserstoffgases in 100 *ccm* der zu untersuchenden Hydriergase (0° und 760 *mm*) und v das Volumen des gebildeten Kohlendioxyds je 100 *ccm* Hydriergas bedeuten. Das Molekulargewicht der gesättigten Gase ergibt sich aus der Formel:

$$n = xA/a = (a + 7\,v)\,A/11128a.$$

A ist das Mol-Volumen der gesättigten Kohlenwasserstoffe. Nach dieser Methode wurden die Gase der destruktiven Hydrierung von Ischimbajew-Heizöl analysiert. Die Untersuchungen ergaben, daß die Gase 71,5 bis 88% Wasserstoff enthielten; der Gehalt an gesättigten Kohlenwasserstoffen dagegen war von den Hydrierungsbedingungen bzw. dem Hydrierungsgrad abhängig, und zwar war der Gehalt an gesättigten Kohlenwasserstoffen um so höher, je weiter die Hydrierung getrieben wurde. Das mittlere Molekulargewicht der gesättigten Kohlenwasserstoffe betrug 20—25, was darauf schließen läßt, daß nur Methan und Äthan darin enthalten waren. Bei der Verbrennungstemperatur des Wasserstoffes, also bei 280°, bildet sich kein Kohlendioxyd. Das Verfahren ist sehr gut zur Analyse der im periodisch arbeitenden Autoklaven gebildeten Gase geeignet. Bei kontinuierlicher Hydrierung unter Gasumlauf ist zwischen dem umlaufenden Gas und dem Hydriergas, das beim Ablassen des Hydrogenisats aus dem gelösten Zustand entweicht, zu unterscheiden. Das umlaufende Gas enthält nahezu kein Kohlendioxyd, keinen Schwefelwasserstoff und keinen Sauerstoff; an Kohlenwasserstoffen ist nur Methan vorhanden; die höhermolekularen Kohlenwasserstoffe bleiben gelöst. Der Wasserstoffgehalt kann bis zu 93% betragen. Die unter Druck gelöst bleibenden Hydriergase enthalten 1,6—12% durch Alkali absorbierbare Anteile, 30—70% Wasserstoff und kein Kohlenoxyd. An gesättigten Kohlenwasserstoffen wurden bis zu 56% festgestellt. Auf Grund des Molekulargewichts kann auf die Anwesenheit von Propan und

[1]) Chem. d. festen Brennstoffe (russ.) **7**, 172 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3563 (1937).

Butan geschlossen werden, so daß die Wasserstoffverbrennung keineswegs bei höherer Temperatur als 265° erfolgen darf, da anderenfalls auch ein Teil der Kohlenwasserstoffe über Kupferoxyd verbrennt. Im allgemeinen genügen für die Wasserstoffverbrennung bereits Temperaturen zwischen 240 und 250°.

Die Bestimmung des Schwefelwasserstoffgehaltes im Gas auf dem Bohrfeld ist nach der üblichen jodometrischen Methode wegen zu großer Komplikationen nicht immer möglich. R. M. Lilly und N. P. Chesnutt[1]) haben deshalb eine neue titrimetrische Methode entwickelt, die auf der Reduktion von Cerisulfat durch Schwefelwasserstoff nach der Gleichung:

$$2\,Ce(SO_4)_2 + H_2S = Ce_2(SO_4)_3 + S + H_2SO_4 \text{ beruht.}$$

Der Überschuß an Cerisulfat wird mit einer eingestellten Ferrosalzlösung gegen einen Orthophenanthrolin-Ferrokomplex-Indikator zurücktitriert. Die zur Verwendung gelangende Cerisulfatlösung ist sehr stabil; der Farbumschlag ist deutlich erkennbar. Nach den Angaben der Verfasser sollen Mercaptane die Reaktion nicht stören.

Eine Methode zur Unterscheidung von süßem und saurem Erdgas wird von Sol Smith und A. M. Crowell[2]) beschrieben. In Erdgasen enthaltener Schwefelwasserstoff wird neben gleichzeitig vorkommenden Mercaptanen dadurch bestimmt, daß man etwa 0,1 *cbm* Gas zuerst durch eine schwach schwefelsaure 0,5 n-Cadmiumsulfatlösung und dann durch eine dahintergeschaltete 0,025 n-Silbernitratlösung leitet. Der im Gas enthaltene Schwefelwasserstoff wird als Cadmiumsulfid gebunden, aus dem er mit konz. Salzsäure wieder in Freiheit gesetzt und jodometrisch bestimmt wird. Die Mercaptane werden als Silbermercaptide absorbiert. Diese zersetzt man mit überschüssiger 0,025 n-Natriumchloridlösung und titriert das unverbrauchte Chlor-Ion mit Silbernitrat.

Einige Abweichungen des durch die Druckmessermethode bestimmten Gasvolumens beschreibt H. P. Guest[3]). Es wird festgestellt, daß die Genauigkeit der Kohlensäurebestimmung im Bier von der Größe des Gasraumes über der Flüssigkeit und auch davon abhängig ist, wie viel Luft neben der Kohlensäure vorhanden ist. Weiterhin ist der Kohlensäuregehalt des Bieres davon abhängig, ob der Flascheninhalt geschüttelt worden ist oder nicht. L. Hänel.

Baustoffe. Die Bestimmung der Wasseraufnahme von Mauerziegeln hat O. Drögsler[4]) an 146 stranggepreßten Ziegeln von 250 *kg/qcm* Druckfestigkeit vorgenommen. Untersucht wurde: Die Wasseraufnahme nach 24stündigem Eintauchen in Wasser von 20°, nach 3stündigem Kochen und darauffolgendem Wägen in heißem Zustand sowie nach

---

[1]) Oil Gas Journ. **36**, Nr. 14, 52 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3699 (1937). — [2]) Oil Weekly 88, Nr. 10, 36 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 3864 (1938). — [3]) Brewers Digest **13**, Nr. 2, 21 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 3850 (1938). — [4]) Tonind.-Ztg. **61**, 444 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2056 (1937).

3stündigem Kochen und Wägen im kalten Zustand. Im ersten Fall betrug die Wasseraufnahme bei sofortigem ganzen Eintauchen der Ziegel 21,79% und 22,53%, wenn sie nach und nach eingetaucht wurden. Bei der zweiten Versuchsanordnung ergab sich eine Wasseraufnahme von 23,79% und im dritten Fall eine solche von 25,32%.

Eine Aufsaugeprüfung zur Bestimmung der Ausblühneigung von Ziegeln haben J. W. Mc Burney und D. E. Parsons[1]) beschrieben. Das Prinzip des Verfahrens besteht darin, daß man Ziegel hochkant teilweise in Wasser stellt und dann die Ausblühungen im oberen, nicht vom Wasser bedeckten Teil des Ziegels beobachtet. Wenn nach 5 Tagen beträchtliche Mengen von Ausblühungen am Ziegel festgestellt werden können, so zeigt auch stets das Mauerwerk die gleichen Erscheinungen. Sind die Ausblühungen der Ziegelprobe nur unbedeutend, so weist in den meisten Fällen auch das mit den gleichen Ziegeln errichtete Mauerwerk nur schwache Ausblühungen auf; allerdings vermögen gelegentlich auch die im Mörtel enthaltenen wasserlöslichen Salze das Auftreten von Ausblühungen zu fördern.

Ausführungen über die Bestimmung feinster Bestandteile in Betonzuschlagstoffen macht R. Grün[2]). Da feinste Anteile in Betonzuschlagstoffen nicht nur Qualitätsverschlechterungen, sondern auch günstige Veränderungen einiger Betoneigenschaften hervorrufen können, genügt es nicht, diese feinsten Bestandteile mengenmäßig zu bestimmen; sie müssen vielmehr auch auf ihre chemische Zusammensetzung und die Korngröße hin untersucht werden. Nur auf Grund dieser Untersuchungen lassen sich Schlüsse auf die Wirkung der feinsten Bestandteile ziehen. Die abschlämmbaren Bestandteile der Betonzuschlagstoffe bestimmt man am besten nach H. Harkort[3]) und ihre Korngröße nach A. H. M. Andreasen[4]). Die Ermittlung der chemischen Zusammensetzung der abgeschlämmten Bestandteile erfolgte auf dem üblichen analytischen Wege.

Es wurden Untersuchungen über die Eigenschaften von Sanden ausgeführt, und zwar mit und ohne die abschlämmbaren Bestandteile. Die Versuche erstreckten sich auf die Festigkeit, die Wasserdurchlässigkeit, die Schwindneigung und die Frostbeständigkeit des Betons. Ebenso wurden reine Natursande mit abgeschlämmten Bestandteilen anderer Sande versetzt und die Einwirkungen der zugesetzten Feinstanteile auf die verschiedensten Eigenschaften des Betons ermittelt.

S. I. Idaschkin[5]) hat einen Apparat zur Bestimmung der Wasser- und Gasdurchlässigkeit von Baumaterialien konstruiert, der auch auf der Baustelle verwendet werden kann und für alle Baustoffe in aufeinanderfolgendem Arbeitsgang die Durchlässigkeiten für viele Gase und Flüssigkeiten bestimmen läßt. L. Hänel.

---

[1]) Journ. Res. nat. Bureau of Standards **19**, 105 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2732 (1937). — [2]) Chem.-Ztg. **63**, 55 (1939); Chem. Fabrik **12**, 80 (1939). — [3]) Tonind.-Ztg. **56**, 1031 (1932). — [4]) Ber. Deutsch. Keram. Ges. **11**, 249 (1930); Zement **19**, 698 (1930). — [5]) Baumater. (russ.) 1937, Nr. 7, 57; durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 405 (1938).

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio.

Zur Bestimmung von Spuren Blei und Thallium in pharmazeutischen Chemikalien hat K. Bambach[1]) die Dithizonmethode herangezogen und eine Arbeitsvorschrift sowie die von ihm ausgeführten Versuche veröffentlicht. Die Arbeitsweise ist fast für alle pharmazeutischen Chemikalien anwendbar, und es sind nur einige Gruppen, die eine besondere Behandlung erfordern. Da Thallium wohl in allen Chemikalien nur sehr selten als Verunreinigung zu finden ist, so wirkt die Farbgleichheit der Blei- und der Thallium-Dithizonverbindung hier nicht störend, da es genügt, nachzuweisen, daß eines dieser beiden gleich giftigen Metalle vorhanden ist. Für die Untersuchung sind an Reagenzien erforderlich: Ammoniumcitratlösung, Kaliumcyanidlösung und eine Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat, die alle bleifrei sein müssen und deren Herstellung und Entbleiung von Bambach bereits beschrieben worden ist[2]). Ammoniaklösung wird durch Destillieren und Auffangen des Gases in doppelt destilliertem Wasser hergestellt. Die Salpetersäure wird in einer Verdünnung von 1 + 1 verwendet und braucht nicht besonders gereinigt zu werden. Die Chloroform-Dithizonlösung, die 12 *mg* Dithizon im Liter Chloroform enthält, wird aus einem durch Destillation nach D. M. Hubbard[3]) gereinigten Chloroform hergestellt; die Lösung ist vor Gebrauch mit ihrem halben Volumen 1%iger Salpetersäure zu schütteln und während der Analyse aus demselben Scheidetrichter zu entnehmen. Alle Reagenzien sind in Glasgefäßen aus Pyrexglas aufzubewahren.

Zur Bleibestimmung löst man etwa 5 *g* der Substanz (entsprechend etwa 10 *mg* Blei) in 5 *ccm* Salpetersäure (1 + 1), kocht auf und läßt erkalten. Die so vorbereitete Substanz bringt man in einen graduierten Scheidetrichter nach Squibb, setzt die nötigen Mengen der Lösungen von Ammoniumcitrat, Kaliumcyanid, Hydroxylaminchlorhydrat hinzu und alkalisiert die Mischung mit Ammoniak gegen Phenolrot. Man schüttelt mit je 5 *ccm* der Dithizonlösung in Chloroform aus und wiederholt die Ausschüttelung so lange, bis die Dithizonlösung eine rein grüne Farbe zeigt. Die vereinigten Dithizonauszüge schüttelt man mit 20 *ccm* 1%iger Salpetersäure aus und verwirft die Chloroformlösung. Mit dieser bleihaltigen Salpetersäure schüttelt man dann 5 *ccm* Dithizon-Chloroformlösung (genau abgemessen) und 4 *ccm* der Ammoniumcyanidlösung 30 Sek. lang in einem Scheidetrichter und vergleicht die Farbe dieses Dithizonextraktes mit den Färbungen der Standardlösungen, die man sich durch genau gleiche Behandlung von Bleilösungen herstellt. Meist genügt eine Standardlösung mit genau 10 *mg* Blei; bei diesem Gehalt nimmt die Dithizonlösung eine bläulichrote Farbe an. Sind weniger als 10 *mg* Blei in der Probe vorhanden, so zeigt der Dithizonextrakt eine mehr blaue

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 63 (1940). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **11**, 400 (1939). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 493 (1937).

oder grüne Schattierung als die Standardlösung. Durch Beschickung mehrerer Scheidetrichter mit Standardlösungen verschiedenen Gehaltes läßt sich der Bleigehalt der Probe auf 1 *mg* genau bestimmen. Der Vergleich der Farben läßt sich auch im Neßler-Zylinder ausführen. Die Standardlösungen behalten ihre Farbe einige Tage, wenn sie kühl und vor Licht geschützt aufbewahrt werden. Man stellt sich die Standardlösungen durch Auflösen eines Bleisalzes, am besten des Nitrates, in 1%iger Salpetersäure her und verdünnt die Lösungen mit der 1%igen Salpetersäure so weit, daß jedes Kubikzentimeter 1 *mg* Blei entspricht. Eine solche Lösung ist in Gefäßen aus Pyrexglas unbegrenzt haltbar.

W. Dehio.

Zur quantitativen photometrischen Bestimmung der salpetrigen Säure benutzt Ph. Fresenius[1]) die Violursäure, die sich bei Nitrosierung von Barbitursäure bildet. Ausgeführt wurden die Versuche zu dem Zweck, eine Methode zu finden, um größere Mengen Nitrit in Nitritpökelsalz zu bestimmen. Die beim Zusammenbringen von Nitrit mit Barbitursäure sich bildende Violursäure (2, 4, 6-Trioxo-5-oximino-hexahydropyrimidin) verleiht der Lösung eine rote Farbe, die nach 2 Stdn. ihren Höhepunkt erreicht und deren Extinktion sowohl im Pulfrich-Photometer als auch mit dem lichtelektrischen Colorimeter nach Lange bestimmt werden kann. Zur Aufstellung einer Eichkurve wurden 5 *g* Kochsalz mit 0,4—0,7% Natriumnitrit mit einer 0,01 m-Barbitursäurelösung zu 100 *ccm* gelöst und nach genau 2 Stdn. mit dem Filter Hg 578 in der 3 *cm*-Küvette gegen Wasser gemessen. Die Temperatur betrug 26°.

Natrium-nitrit %	Lichtdurch-lässigkeit (D) %	Extinktion $= \log \frac{1}{D}$	Absorption Lange %	Extinktion
0,4	64	0,195	20,5	0,1
0,45	57,5	0,24	27	0,135
0,5	50,5	0,30	31	0,16
0,55	43,5	0,36	36	0,195
0,6	36,5	0,44	39,5	0,22
0,65	30	0,52	46,5	0,26
0,7	25	0,6	51	0,31

Der im Nitritpökelsalz gestattete Gehalt von 1% Nitrat ist dabei ohne Einfluß auf das Verfahren. Die Fehlergrenze wurde bei einer großen Zahl von Messungen zu $\pm 1\%$ gefunden. Da die Einhaltung einer konstanten Temperatur von Wichtigkeit ist, so müssen die Messungen bei derselben Temperatur ausgeführt werden, wie sie zur Aufstellung der Eichkurve benutzt worden ist. Mit Zucker versetzte Pökelsalze wurden nicht zu den Versuchen herangezogen. W. Dehio.

[1]) Süddeutsche Apoth.-Ztg. Nr. 82 (1940).

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

K. Hinsberg.

Organische Säuren in biologischen Stoffen. Eine Methode zur Bestimmung der Brenztraubensäure mit Salicylaldehyd und Angaben über die Bestimmung der Oxalessigsäure und der Äpfelsäure finden sich bei F. B. Straub[1]) im Rahmen einer Arbeit über die Fumarsäurekatalyse.

Reagenzien. Eine Lösung von 2 Vol.-% Salicylaldehyd in 96%igem Alkohol. — Kalilauge: 100 *g* KOH in 60 *ccm* Wasser.

Ausführung. Zu 1 *ccm* der nach Folin-Wu mit Na-Wolframat und Schwefelsäure enteiweißten Muskelsuspension, die nicht mehr als 0,5 *mg* Brenztraubensäure (BTS.) enthalten soll, gibt man 1 *ccm* Kalilauge und 0,5 *ccm* Salicylaldehyd, mischt gründlich durch und hält in einem Wasserbad 10 Min. auf 37°. Nach dem Abkühlen wird das ausgeschiedene Kaliumsulfat abzentrifugiert und die Lösung innerhalb 1 Stde. colorimetriert. (Stufo von Zeiss: 0,1 *ccm* Schicht; Filter S 47.) Ist auch Oxalessigsäure anwesend, so muß die Reaktion möglichst bald nach Beendigung des Versuches ausgeführt werden, weil sonst die Oxalessigsäure (OES.) decarboxyliert wird. Bei stark alkalischer Reaktion ist die OES. stabil.

Da auch die Reagenzien eine Färbung zeigen, muß diese durch einen Leerversuch ermittelt und in Rechnung gestellt werden. Die den Extinktionen entsprechenden Mengen BTS. werden am besten einer empirisch gefundenen Eichkurve entnommen. Der Fehler der Bestimmung überschreitet nicht 8%. BTS., die frischem Muskelbrei zugesetzt wird, wird allerdings zu einem beträchtlichen Teil durch den Muskel gebunden und entzieht sich der Bestimmung. Die absolute Menge der gebundenen BTS. steigt, ihre Prozentmenge sinkt jedoch mit steigender Konzentration. Diese Werte sind kurvenmäßig darstellbar, so daß sich die Versuchsresultate korrigieren lassen. Die Menge der absorbierten BTS. ist nicht in allen Muskelpräparaten gleich. Die maximale Abweichung vom Mittelwert beträgt 20% bei 2,5 *mg*. Bei den meisten Muskelpräparaten ist jedoch die absorbierte Menge konstant, so daß die Abweichungen vom Mittelwert die Fehler der Methode nicht wesentlich überschreiten.

Die Oxalessigsäure unterliegt der spontanen Decarboxylierung und geht dabei in Brenztraubensäure über. Diese Spontanreaktion ist abhängig vom p_H-Wert der Lösung und der Zeit. Ein Maximum der Decarboxylierung findet sich beim p_H-Wert 2—3, was ungefähr der ersten Dissoziationskonstanten der OES. ($K = 2{,}5 \cdot 10^{-3}$) entspricht. Im alkalischen Bereich findet keine Zersetzung mehr statt. Beim p_H-Wert 7 sind bei 37° in rund 12 Min. 50% der OES. zerfallen. Diese Werte wurden gefunden, indem die jeweils gebildete BTS. bestimmt wurde. Die CO_2-Abspaltung folgt einer monomolekularen Reaktionsgleichung. Im Mittel ist $K = 4{,}6 \cdot 10^{-3}$. Zur Bestimmung der OES. benötigt man folgende Lösungen:

[1]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **244**, 117 (1936).

1. 3,5 *g* Hydrazinchlorhydrat in 30 *ccm* Wasser gelöst. Dieser Lösung werden 100 *ccm* 96%iger Alkohol zugegeben. 2. Gesättigte $NaNO_2$-Lösung. 3. Kalilauge: 100 *g* KOH in 60 *ccm* Wasser.

Ausführung: 1 *ccm* des Filtrates nach Folin-Wu vom Muskel mit maximal 2 *mg* OES. wird mit 1,4 *ccm* Hydrazinreagens in einem weiten Reagensglas versetzt und 15 Min. im Wasserbad bei 37° belassen. Dann wird 3 Min. in Eiswasser gekühlt, mit 0,1 *ccm* Nitritlösung versetzt und durchgeschüttelt. Nach 5 Min. gibt man 1,0 *ccm* Kalilauge hinzu, zentrifugiert und colorimetriert die klare gelbrote Lösung (Stufo; 0,25 *cm* Schicht; Filter S 43). Eine Kontrolle der Reagenzien braucht nicht ausgeführt zu werden, da diese keine Färbung ergeben.

Es entsteht bei der Reaktionsfolge zum Schluß das Kaliumsalz der Nitrosopyrazoloncarbonsäure, welche gefärbt ist und direkt colorimetrisch bestimmt werden kann. Zur Kontrolle kann man eingewogene Mengen dieses Salzes verwenden und auch Zusätze von OES. zum Muskelfiltrat. Dabei zeigt sich, daß der Verlust durch Decarboxylierung in der sauren Lösung 5,2 bis 9,7% beträgt, daß also die gefundenen Werte um diese Beträge korrigiert werden müssen. Es ist weiter nötig, möglichst schnell das Hydrazinreagens zuzusetzen, da dann der mittlere Fehler auf 2% sinken kann.

Wie von BTS. so wird auch von OES. ein Teil durch die Muskelsuspension gebunden und somit der Analyse entzogen. Dieser Verlust muß in gesonderten Ansätzen bestimmt werden. Es handelt sich lediglich um eine Adsorption und nicht um eine Reduktion, die schon in der ersten Minute beendet ist. Der Verlust ist also unabhängig von der Zeit, aber abhängig von der Konzentration, und zwar abnehmend mit steigender Konzentration. Die Werte können in Kurven dargestellt werden, aus welchen die Korrekturen unmittelbar abzulesen sind.

P. Walden[1]) hat seinerzeit beobachtet, daß das Drehungsvermögen der l-Äpfelsäure durch Zusatz von Uranylsalzen stark erhöht wird. Bei optimaler Uranylkonzentration und optimalem p_H-Wert erreicht die spezifische Drehung einen Wert von —475°. Auch Milchsäure und Weinsäure geben mit Uranylsalzen komplexe Verbindungen, doch beträgt die Drehung der letzteren nur den zehnten Teil der Drehung von Äpfelsäure.

Das zuvor genannte Prinzip wurde zuerst von P. A. Yoder[2]) und von K. Ohta[3]) angewendet. Eine genaue Arbeitsvorschrift ist nach F. B. Straub[4]) folgende:

Die Äpfelsäure enthaltende Muskelsuspension wird nach Folin-Wu enteiweißt, danach werden 10—20 *ccm* Filtrat mit Soda neutralisiert, bis die Kongoreaktion negativ wird. Dann setzt man auf je 10 *ccm* Filtrat etwa 0,6 *g* Uranylacetat zu, sättigt auf dem Wasserbad oder in der Kälte mit Uranylacetat, filtriert vom ausgefallenen Uranylphosphat ab

[1]) Ber. Deutsch. chem. Ges. **30**, 2889 (1897); vgl. diese Ztschrft. **41**, 512 (1902). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **52**, 239 (1913). — [3]) Biochem. Ztschrft. **44**, 481 (1912). — [4]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **244**, 123 (1936).

und untersucht das klare Filtrat im 20 *cm*-Polarimeterrohr mit Natriumlicht. Die Drehung ist zwischen den p_H-Werten 3 und 8 fast konstant. Unter den gegebenen Bedingungen kann bei einer Konzentration von etwa 1 *mg* je Kubikzentimeter ein Mittelwert von -440^0 für die spezifische Drehung eingesetzt werden. Der mittlere Fehler ist dann etwa $\pm 5\%$.

Wird die Äpfelsäure dem gewaschenen Muskel zugesetzt, so tritt kein Verlust ein; dagegen ist dies bei dem ungewaschenen Muskel der Fall, durch den Adsorption stattfindet. Der Verlust nimmt mit steigender Menge Äpfelsäure ab.

Die Bestimmung der Oxalessigsäure nach P. Ostern[1]) beschreibt Straub[2]).

Ostern läßt die Decarboxylierung in dem von O. Warburg empfohlenen Apparat in wäßriger Lösung stattfinden und berechnet das Kohlendioxyd aus dem Manometerstand. Diese Bestimmung muß bei 35^0 ausgeführt werden. Einfacher ist folgende Vorschrift.

In das Hauptgefäß des Warburgmanometers werden 1—3 *ccm* der auf Oxalessigsäure zu untersuchenden Lösung einpipettiert und mit gleichen Raumteilen Alkohol versetzt. In alkoholischer Lösung verläuft nämlich die Decarboxylierung innerhalb weniger Sekunden. In das Seitengefäß bringt man 2 Tropfen einer alten gebräunten Anilinlösung, die die Decarboxylierung bedeutend besser katalysiert als frisch destilliertes Anilin. Nach dem Schließen der Apparatur und nach Temperaturausgleich wird das Anilin mit der alkoholischen Lösung in den Apparat übergespült und dieser 40 Min. geschüttelt. Der Manometerausschlag ist dem Gehalt an Oxalessigsäure proportional und wird nach den allgemeinen Vorschriften berechnet, unter Zugrundelegung folgender Reaktionsgleichung:

$$\underset{\text{Oxalessigsäure}}{COOH.CO.CH_2COOH} + H_2N.C_6H_5 = \underset{\text{Brenztraubensäureanilid.}}{C_6H_5{-}NH.CO.CO.CH_3} + H_2O + CO_2$$

Mengen bis zu 1 *mg* werden mit einem durchschnittlichen Fehler von 4%, Mengen über 10 *mg* mit einem Fehler von 1% bestimmt.

Zwecks Vervollständigung der Untersuchungen über den Citronensäuregehalt des Blutes wurde von Birgit Hirschlaff-Lindgren[3]) ein Verfahren ausgearbeitet, welches sich an das Prinzip von T. Thunberg[4]) anlehnt und die Entfärbungszeit von Methylenblau (MB.) unter Wirkung der Citricodehydrogenase mißt. Im wesentlichen ist die Methodik von H. Lindholm[5]) beibehalten worden. Reagenzien: 1. Enzymlösung. Für einen Ansatz mit 20 Thunbergröhrchen braucht man ungefähr 4 *g* geschälte Gurkensamen (Cucumis sativa). Die geschälten Samen werden im Mörser gut zerstoßen und 30 Min. mit 16 *ccm* einer 0,05 m-(0,87%igen) K_2HPO_4-Lösung extrahiert. Man rührt ab und zu im Mörser, zentrifugiert dann 20 Min., wobei drei Schichten entstehen: Eine Rahmschicht, die mit einem Spatel vorsichtig entfernt wird, eine Zwischenschicht, die

[1]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **218**, 160 (1933). — [2]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **244**, 136 (1936). — [3]) Skand. Arch. f. Physiol. **76**, 15 (1937). — [4]) Biochem. Ztschrft. **206**, 109 (1929). — [5]) Skand. Arch. f. Physiol. **70**, 295 (1934).

das Enzym enthält und die abgegossen wird, und ein Niederschlag, der verworfen wird. Die Enzymlösung wird in eiskaltem Wasser aufgehoben. 2. MB.-Lösung 1:50000. 3. Ringerlösung. 8,500 *g* NaCl, 0,075 *g* KCl, 0,100 $CaCl_2.6\,H_2O$ zu 1000 *ccm* Wasser. 4. Citronensäure. 10 *mg* werden in 100 *ccm* Ringerlösung gelöst. Die Lösung ist 2 Tage haltbar. Zum Versuch wird sie 10fach verdünnt, so daß 0,1 *ccm* 1 γ Citronensäure enthält. 5. Serumlösung (X-Lösung). 1 Teil Serum + 3 Teile Ringerlösung. 6. Kontrollösung (K-Lösung). Diese wird so hergestellt, daß außer einer Menge Serum noch eine bestimmte Menge Citronensäure dem Ansatz zugesetzt wird. Die Thunbergröhrchen werden nach dem Schema der Tabelle I (S. 302) beschickt und außerdem noch in jedes Röhrchen 0,5 *ccm* MB.-Lösung + 0,5 *ccm* Enzymlösung und so viel Ringerlösung, daß das Flüssigkeitsvolumen in jeder Röhre 2,00 *ccm* ist. Die Röhren 1 und 20 sind demnach nur mit Ringer-, MB.- und Enzymlösung beschickt. Der Zusatz der Enzymlösung erfolgt unmittelbar vor dem Evakuieren; dann kommen die fertigen Röhrchen sofort in ein Wasserbad von 35° C. Dieser Zeitpunkt wird festgehalten und ebenfalls die Zeit, wann in jedem Falle Entfärbung eingetreten ist. Aus der Zeitdifferenz kann man den Citronensäuregehalt der X-Lösung berechnen.

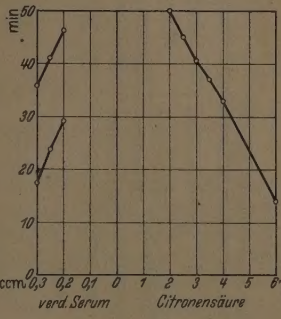


Abb. 8.

Die Entfärbungszeiten der einzelnen Röhrchen stellt man graphisch in einem rechtwinkligen Koordinatensystem dar, und zwar so, daß die bekannten Mengen Citronensäure in γ rechts der Ordinate (Z-Kurve), die Werte für Serum- (X-Lösung) und K-Lösungen links von der Ordinate in Kubikzentimetern Serum aufgetragen werden (Abb 8). Auf der Ordinate sind die Entfärbungszeiten eingetragen. Geht man nun von einem Punkt der X-Lösung horizontal bis zu dem entsprechenden Punkt der Z-Kurve rechts der Ordinate und von diesem senkrecht herunter bis zur Abszisse, so findet man die der X-Lösung entsprechende Menge Citronensäure. Dasselbe wird für alle Punkte der X- und K-Lösung wiederholt. Im idealen Fall (vgl. Tab. I, S. 302) muß sich die Menge Citronensäure in der X- und der K-Lösung um den Betrag der zugesetzten Citronensäure unterscheiden. Ist dies nicht der Fall, muß der Wert der X-Lösung durch einen Faktor korrigiert werden, den man aus dem Verhältnis zwischen der hinzugesetzten Menge Citronensäure und der gefundenen Differenz erhält (siehe Spalte 8 der Tabelle I). Jeder auf der Kurve eingetragene Serumwert wird einzeln korrigiert, entsprechend dem Faktor, der für den entsprechenden K-Wert gefunden worden ist.

Aus dem angegebenen Beispiel (Tabelle I, S. 302) geht hervor, daß 1 *ccm* viermal verdünntes Serum im Mittel 11,84 γ Citronensäure enthält, so daß 1 *ccm* natives Serum den Wert von 47,36 γ ergibt.

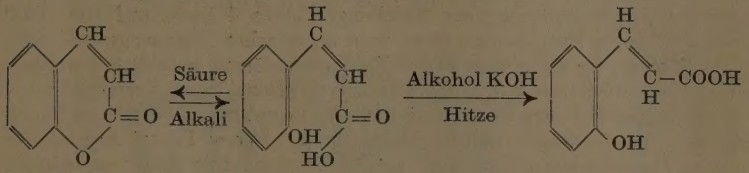
Der Citronensäuregehalt des Pferdeserums nach Lindholm.

Tabelle I.

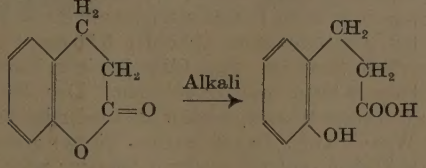
Serienbestimmung Nr. 24.

Röhre Nr.	Serum verdünnt (S/4) *ccm*	Kontrollösung *ccm*	Citronensäurelösung *ccm*	Entfärbungszeit in Min. Einzelbestimmung	Entfärbungszeit in Min. Mittel der Doppelbestimmung	Die berechnete Menge Citronensäure γ (unkorrigiert)	Korrektionsfaktor	Die berechnete Menge Citronensäure γ (korrigiert)
1	—	—	—	64,0				
2	0,20	—	—	47,0	46,25	2,35		
3	0,20	—	—	45,5			$\frac{2}{4,35-2,35}=1$	2,35
4	0,20	0,20 K_1	—	28,5	29,25	4,35		$=47,0\ \gamma$
5	0,20	0,20 K_1	—	30,0				
6	—	—	0,20	49,5				
7	—	—	0,25	45,0				
8	0,25	—	—	41,5	41,0	2,90		
9	0,25	—	—	40,5			1	2,90
10	0,25	0,20 K_2	—	24,0	24,0	4,90		$=46,4\ \gamma$
11	0,25	0,20 K_2	—	24,0				
12	—	—	0,30	40,5				
13	—	—	0,35	37,0				
14	0,30	—	—	36,0	35,75	3,65		
15	0,30	—	—	35,5			1	3,65
16	0,30	0,20 K_3	—	17,5	17,25	5,65		$=48,6\ \gamma$
17	0,30	0,20 K_3	—	17,0				
18	—	—	0,40	33,0				
19	—	—	0,60	14,0				
20	—	—	—	70,0				Mittel 47,36 γ

Eine genaue Bestimmungsmethode für Cumarin, Cumarinsäure und Melilotsäure wird von W. L. Roberts und K. P. Link[1]) beschrieben. Die chemischen Zusammenhänge dieser drei Verbindungen werden durch folgende Formel charakterisiert:



Cumarin — Cumarinsäure Cisform — Cumarinsäure Transform



Lacton der Melilot-Säure — Melilot-Säure

Die Bestimmung der drei Stoffe nebeneinander gründet sich darauf, daß Cumarin aus schwach alkalischer Lösung mit Äther ausgezogen werden kann, während in dem angesäuerten wäßrigen Rückstand die beiden Säuren durch Extraktion mit Petroläther gewonnen werden. Schließlich unterscheiden sich die beiden Säuren durch ihre Löslichkeit in Benzol, wodurch sie voneinander unterscheidbar sind. Es werden folgende Apparate benötigt: Reagensgläser aus Jenaer Glas, und zwar in der Größe von 25×200 *mm* mit einer Marke bei 50 *ccm* und in der Größe von 30×200 *mm* ohne Marke, eine kräftig wirkende Schüttelmaschine und ein Flüssigkeitsextraktionsapparat.

Reagenzien: Petroläther, bei 40° siedend, und Äther. Extraktionslösung, bestehend aus 1 Raumteil Aceton und 9 Raumteilen etwa 0,1 n-Schwefelsäure. 10 *mg*-%ige Standardlösungen der zu bestimmenden Stoffe. Diazolösung: A. 3,5 *g* Paranitranilinchlorhydrat + 45 *ccm* HCl (D 1,19), Wasser ad 500; die Lösung wird filtriert. B. 5%ige Natriumnitritlösung (in dunkler Flasche aufheben und oft erneuern). In einen 100 *ccm*-Meßkolben, der in Eis steht, gibt man 3 *ccm* Lösung A und 3 *ccm* Lösung B, schüttelt 5 Min., gibt weiter 12 *ccm* Lösung B zu, schüttelt wieder und füllt auf 100 *ccm* auf. Diese Lösung ist bei 0° 24 Stdn. haltbar. Colorimetrische Standardlösung: Man nimmt eine abgemessene Menge einer Standardlösung in einen 50 *ccm*-Meßkolben, gibt 5 *ccm* 1%ige Sodalösung und Wasser bis auf etwa 40 *ccm* zu. Verwendet man Cumarin und Melilotsäure, so gibt man gleich 5 *ccm* Diazolösung zu, läßt 2 Stdn. stehen und kann dann colorimetrieren. Die Lösung ist 2 Tage haltbar.

[1]) Journ. of Biol. Chem. **119**, 269 (1937).

Zur Herstellung des colorimetrischen Standards mit Cumarinsäure wird die Mischung erst auf 85° erwärmt, dann abgekühlt und anschließend die Diazolösung zugesetzt.

Ausführung: Mindestens 5 *g* feinst verriebene frische grüne Gewebe werden zur Bestimmung des Trockengewichtes 4 Stdn. auf 100—105° erwärmt. Zur Extraktion nimmt man 3 *g* frisches Pflanzengewebe oder 1,5 *g* Samen, die mit genau 50 *ccm* Extraktionslösung geschüttelt werden. Es werden nochmals 25 *ccm* derselben Extraktionslösung, vermindert um den Wassergehalt der Probe, zugesetzt, 24 Stunden geschüttelt und nach Zusatz von trockenem Asbest abgenutscht. 50 *ccm* Filtrat kommen in einen Extraktionsapparat und werden 2 Stdn. mit Äther extrahiert. Zum Äther kommen nun 20 *ccm* Wasser, der Äther wird bei 50—55° verdampft, die wäßrige Lösung auf 70° erhitzt, abgekühlt, filtriert und das Filter ausgewaschen. Zum Filtrat setzt man 0,5 *ccm* 5 n-Natronlauge, erhitzt zum Sieden, gibt nach dem Abkühlen 0,75 *ccm* 5 n-Schwefelsäure und 0,25 *g* wasserfreie Soda zu. Man führt in einen Extraktionsapparat über und extrahiert 3 Stdn. mit Petroläther. Den Petroläther unterschichtet man mit 20 *ccm* Wasser, verdampft wieder bei 50—55° und füllt auf 50 *ccm* mit Wasser auf. Davon werden 25 *ccm* genommen, die mit 5 *ccm* Sodalösung 15 Min. auf 85° erwärmt werden; nach dem Abkühlen werden sie mit 5 *ccm* Diazolösung versetzt. Sind in dieser Lösung mehr als 0,8 *mg* Kohlenstoff vorhanden, muß die Messung mit kleineren Mengen wiederholt werden.

Die wäßrige Lösung im Extraktionsapparat nach der Ätherextraktion wird mit 1 *ccm* 5 n-Schwefelsäure angesäuert und wieder 2 Stdn. mit Äther extrahiert. Darauf filtriert man den Äther sorgfältig, wäscht Glas und Filter nach und entfernt alles Wasser sorgfältig. Man kocht nun 5 Min. mit 5 *ccm* Benzol, kühlt 5 Min. in Eis, läßt ½ Stde. bei Zimmertemperatur stehen und filtriert in einen Scheidetrichter, indem man mit 15 *ccm* Benzol nachwäscht. Die Melilotsäure befindet sich in Lösung, der Rückstand ist Cumarinsäure. Sie wird abgetrennt. Die Melilotsäure wird dem Benzol durch 15 *ccm* Soda entzogen, man filtriert nach einigen Minuten, wiederholt die Extraktion mit 10 *ccm* Sodalösung, füllt die Sodaauszüge auf 50 *ccm* auf und colorimetriert wie oben beschrieben nach Zusatz von Diazolösung.

Der Rückstand wird vollkommen vom Benzol befreit, in 5 *ccm* Sodalösung gelöst und auf 50 *ccm* aufgefüllt. Die weitere Behandlung erfolgt wie oben. Bei verschiedenen Kontrollproben scheint die Methode einen kleinen konstanten Leerwert zu besitzen. K. Hinsberg.

Druckfehlerberichtigung.

Im Heft 1/2 dieses Bandes muß es auf S. 58, Zeile 13 von oben heißen „mikrobiologische“ statt „mikroskopische“.